

Zeitschrift

für

anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen,
J. N. BRÖNSTED - Kopenhagen, F. W. CLARKE - Washington,
A. CLASSEN-Aachen, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Mülheim-
Ruhr, F. A. GOOCH - New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-
Dahlem, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlotten-
burg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-
Genf, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-
München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-
Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, TH. W. RICHARDS-
Cambridge, Mass. (U.S.A.), E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-
Berlin, V. ROTHMUND-Prag, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W.,
K. SEUBERT-Hannover, A. STOCK-Berlin-Dahlem, A. THIEL-Marburg
(Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-
Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt,
R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann
in Göttingen

und

Richard Lorenz
in Frankfurt a. M.

Mit einer Tafel



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 10. Dezember 1926.

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.

	Seite
A. MIETHE und H. STAMMBREICH: Bildung von Gold aus Quecksilber. Mit 24 Figuren im Text und auf einer Tafel. (12. Oktober 1926.) . . .	185
P. WALDEN: Eine Beziehung zwischen der Capillarkonstante und der Verdampfungswärme und über Assoziation der Flüssigkeiten. (19. Ok- tober 1926.)	244
KARL FREDENHAGEN und GUSTAV CADENBACH: Die Bindung von Kalium durch Kohlenstoff. Mit 5 Figuren im Text. (12. Oktober 1926.) . .	249
E. DITTLER: Bemerkungen zur Ferroeisenbestimmung. Mit einer Figur im Text. (25. September 1926.)	264
F. FOERSTER und G. HAMPRECHT: Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze. V. Das Verhalten der Pyrosulfite in der Hitze. Mit 4 Figuren im Text. (11. Oktober 1926.)	277
GG. AGDE und H. HOLTMANN: Die spezifischen Wärmen der Systeme Schwefelsäure-Wasser, Eisenvitriol-Wasser, Schwefelsäure-Eisen- vitriol-Wasser. Mit 3 Figuren im Text. (20. Oktober 1926.) . . .	316
GERHART JANDER und WILHELM BRÜLL: Über amphotere Oxydhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierte Salze. IV. Mitteilung: Über die Antimonsäuren und die Alkaliantimonate. Mit 2 Figuren im Text. (14. Oktober 1926.)	321
FRANZ ROLL: Ein Beitrag zur Reaktionsfähigkeit des Siliciums. Mit 3 Kurven im Text. (15. Oktober 1926.)	343
G. TAMMANN und OTTO HEUSLER: Über Umwandlungen, die in homogener anisotroper Phase ohne Umkristallisation verlaufen. Mit 8 Figuren im Text. (30. Oktober 1926.)	349
BERTIL ENGLUND: Eine Methode zur Konstruktion von Neutralisations- kurven. Mit 6 Figuren im Text. (14. Oktober 1926.)	359
RUDOLF LANG: Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Mangan als Permanganat. (15. Oktober 1926.)	370

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten
werden im nächsten Heft bekannt gegeben.

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, so-
weit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige
Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Bildung von Gold aus Quecksilber.

VON A. MIETHE UND H. STAMMREICH.

Mit 24 Figuren im Text und auf einer Tafel.

Als wir 1924 mitteilten, daß wir eine Umwandlung von Quecksilber in Gold chemisch nachweisen konnten, stützten wir uns auf eine Anzahl von Versuchen, bei denen durch Destillation gereinigtes und mit Hilfe einer empfindlichen analytischen Methode als goldfrei befundenes Quecksilber zur Füllung einer Quarzlampe verwendet wurde. Das Quecksilber enthielt nach der elektrischen Behandlung Gold. Diese Versuchsanordnung war von andersartigen Arbeiten übernommen und erschien uns schon damals durchaus nicht als die einzig mögliche, so daß wir uns damit begnügten, eine kurze Mitteilung des Tatbestandes zu bringen. Wir hofften durch neue Versuche bald Einsicht in das Wesen der Umwandlung zu erhalten, um dann eine umfassende Darstellung des Gegenstandes zu geben. Diese Hoffnung hat sich im Laufe der folgenden und noch fortgesetzten Arbeit nur teilweise erfüllt. Zwar gelang es uns noch oft und mit den verschiedensten Einrichtungen die Umwandlung zu verwirklichen. Auch die bald nach unseren ersten Veröffentlichungen erschienenen Arbeiten NAGAOKA's gaben uns von neuem die Überzeugung von der Richtigkeit unseres Befundes. Aber gerade die Verschiedenartigkeit der positiv arbeitenden Anordnungen zeigte uns immer wieder, daß uns die Kenntnis des bestimmenden Moments fehlte. Wir haben daher in unseren späteren Mitteilungen vielfach eine Beschreibung der Versuchseinzelheiten unterlassen, da wir bei der inneren Unkenntnis des Vorgangs Gefahr liefen, nebensächliche Tatsachen in den Vordergrund zu stellen und wesentliches zu vernachlässigen. Wir haben statt dessen eine eingehende Schilderung der Methoden, die wir zur Sicherstellung unserer Ergebnisse verwendeten, und eine Diskussion der möglichen Fehlerquellen für zweckmäßiger gehalten und unter diesem Gesichtspunkt vor allem unser analytisches Verfahren ausgebildet und mitgeteilt.

Die Beschränkung, die wir in unseren Berichten auferlegten, ist uns indessen zum Vorwurf gemacht worden. Wir halten es daher

für notwendig, eine ausführlichere Darstellung unserer Arbeiten und Ergebnisse zu geben. Bestimmend für die jetzige Veröffentlichung ist ferner die Tatsache, daß andere Experimentatoren in Unkenntnis unserer vollständigen Versuchsreihen negative Ergebnisse gegen die von uns behauptete Tatsache ins Feld führten, die zum großen Teil bei Versuchen erzielt waren, welche auch bei uns negativ ausgefallen sind.

Der Hauptzweck aber unserer jetzigen Veröffentlichung ist der Versuch, die von uns behauptete Tatsache zu erhärten, auch wenn bis heute das Wesen der Umwandlung noch weitgehend ungeklärt geblieben ist. Dies können wir um so mehr hoffen, als wir in letzter Zeit eine Anzahl neuer Tatsachen fanden, denen wir wesentliche Bedeutung beimessen.

Arbeitsmethoden.

Jeder unserer zu beschreibenden Versuche kann prinzipiell in drei Arbeitsgänge zerlegt werden: 1. die Reinigung des Quecksilbers, 2. die elektrische Beeindruckung des Quecksilbers, 3. die Analyse des Quecksilbers vor und nach der elektrischen Beeindruckung, sowie die Analyse der sonst im Versuchsgerät befindlichen Materialien.

Wir werden in diesem Abschnitt die unter 1. und 3. fallenden Arbeitsmethoden, die bei jedem Versuch gleichmäßig wiederkehren, behandeln. Wie wir eingangs erwähnt haben, beziehen sich unsere bisherigen Veröffentlichungen hauptsächlich auf die hierher gehörigen Fragen, so daß wir uns im folgenden kurz fassen können, besonders da die Einzelheiten, die zu Zweifeln und Angriffen Anlaß gegeben haben, im zweiten Teil unserer Arbeit erörtert werden.

Die Reinigung des Quecksilbers.

Das Quecksilber des Handels enthält neben anderen Verunreinigungen stets kleine Mengen von Gold und anderen Edelmetallen; deswegen muß jedes Versuchsquecksilber zunächst von diesen Beimischungen befreit werden. Als Ausgangsmaterial für unsere sämtlichen Versuche dienten 40 kg Hüttenquecksilber, da es uns zweckmäßig erschien, von vornherein mit einer beschränkten Menge zu arbeiten, um nach deren einmaligen Entgoldung weitere Goldzufuhr aus Rohquecksilber in unser Laboratorium und die zur Reinigung benötigten Apparate auszuschließen. Durch Zufall gelangten wir in den Besitz eines Quecksilbers mit dem sehr geringen Goldgehalt von 0,00016 mg in 1 kg Quecksilber.

Als Mittel zur Reinigung haben wir uns für die Destillation entschieden. Neben ihr kämen als Reinigungsmethoden noch die Elektrolyse und die fraktionierte Kristallisation von Quecksilbersalzen in Frage. Wir haben uns dieser Hilfsmittel nicht bedient, da die Destillation von den zur Verfügung stehenden Mitteln das einfachste und, wie wir feststellen konnten, unvergleichlich zuverlässigste ist.

Selbstverständlich arbeitet keine der angeführten Methoden im idealen Sinne quantitativ. Der Dampfdruck des Goldes schafft eine Fehlerquelle selbst für die vollkommenste Destillation. Die spurenweise Löslichkeit des Goldes in Säuren und Salzlösungen ergibt ein Bedenken gegen die elektrolytische Trennung, die fraktionierte Kristallisation von Quecksilbersalzen empfiehlt sich deswegen nicht, weil wir für unsere Versuche metallisches Quecksilber benötigen und die Reduktion von Quecksilbersalzen zu Metall Gelegenheit zu Adsorptionsvorgängen bietet, deren Folgen man nicht übersehen kann.

Unser Ausgangsquecksilber wurde vor der Destillation in der üblichen Weise chemisch gereinigt, indem es feinperlig durch eine saure Mercuronitratlösung getropft wurde. Öftere Wiederholung dieses Prozesses befreit das Quecksilber ziemlich vollständig von unedlen Metallen, die letzten Spuren dieser Verunreinigung werden durch die Destillation abgeschieden.¹⁾

Die apparative Ausgestaltung des Destillationsvorgangs halten wir für nebensächlich, so lange durch Kontrollanalysen der Erfolg der Destillation laufend sichergestellt wird. Deswegen haben wir die Einzelheiten unserer Destillationsapparate nicht beschrieben, sondern nur erwähnt, daß inhomogene Erhitzung des Quecksilbers, zu große Dampfstrahlgeschwindigkeit, sowie alle anderen Faktoren, die leicht zum Herüberspritzen kleiner Tröpfchen Anlaß geben, zu vermeiden sind.

Wir haben unser Quecksilber stets in WEINHOLD'schen Apparaten, bei denen wir später noch ein feines SCHOTT'sches Filter in den Weg des Dampfstrahls einschalteten, destilliert und dabei festgestellt, daß in fast allen Fällen das Quecksilber in einem einzigen Destillationsgang im Sinne der später zu schildernden analytischen Methode goldfrei wurde.

¹⁾ Vgl. KRAUSE, Dissertation „Über die Reinigung von Quecksilber durch Destillation“, Berlin 1925; ferner MIETHE u. STAMMREICH, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 149 (1925), 263.

Die untenstehende Fig. 1 zeigt die Form des Apparates, die wir als die geeignetste feststellen konnten. Der Apparat wird an der Hochvakuumpumpe evakuiert und unter dauerndem Pumpen in Betrieb genommen. Die ersten Anteile des Destillats werden in den Vorrat zurückgegeben. Nach mehrstündigem Betrieb wird abgeschmolzen; der Apparat arbeitet jetzt monatelang unter gutem

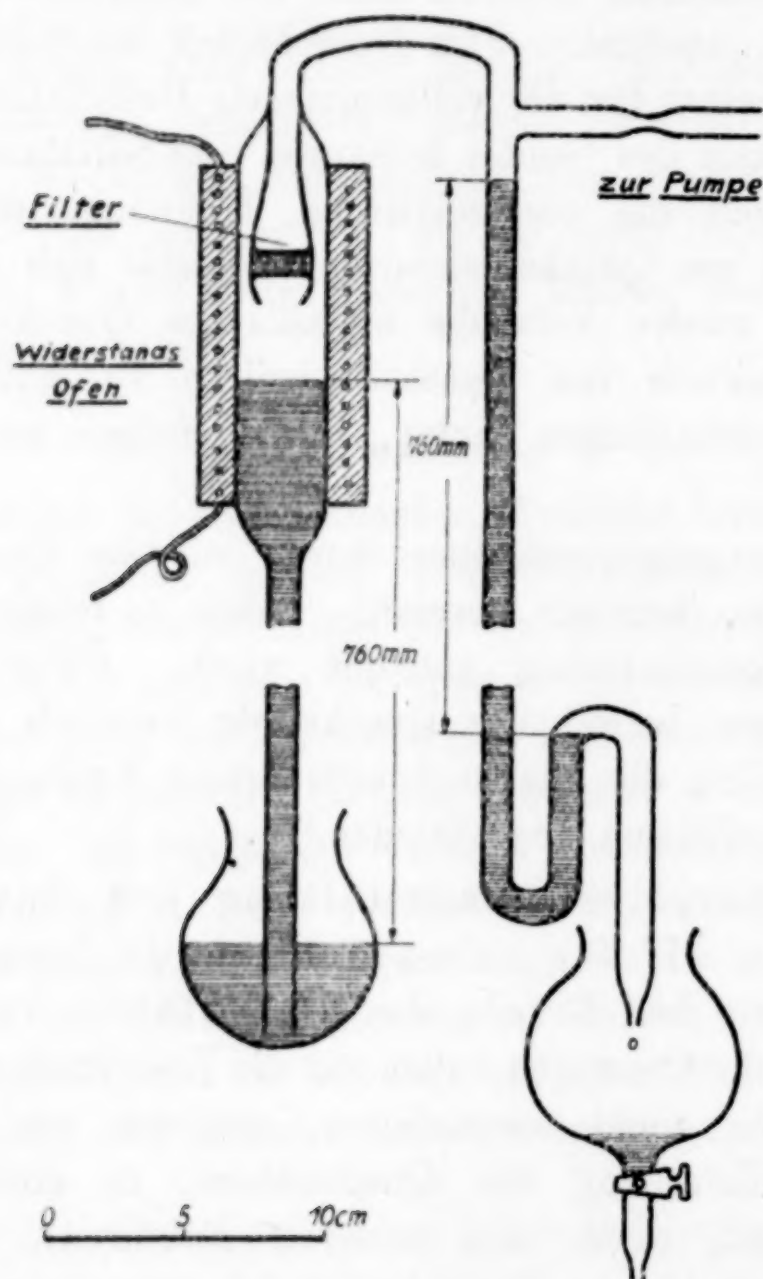


Fig. 1.

Vakuum weiter, da er selbst als Kondensationspumpe einfachster Art wirkt. Die Destillationsgeschwindigkeit betrug $\frac{1}{2}$ bis 1 kg am Tage.

Wir benutzen mehrere der beschriebenen Apparate in Hintereinanderschaltung, das Destillat aus dem ersten Apparat gelangt in das Vorratsgefäß des zweiten usw. Die Destillate aus dem letzten Apparat werden gesammelt und dienen zu Versuchen, wenn mehrere Proben von je 1 kg mit der gleich zu beschreibenden Analysen-

methode als goldfrei befunden werden. Im anderen Falle wird weiter destilliert, so daß niemals die Zahl der Destillationen, sondern nur der Ausfall der Kontrollanalysen über die Verwendung als Versuchsquecksilber entscheidet.

Analytische Methoden.

Wir verweisen hier auf unsere Veröffentlichungen, die sich vor allem auf die Analyse des Quecksilbers beziehen.¹⁾ Grundsätzlich verfahren wir folgendermaßen:

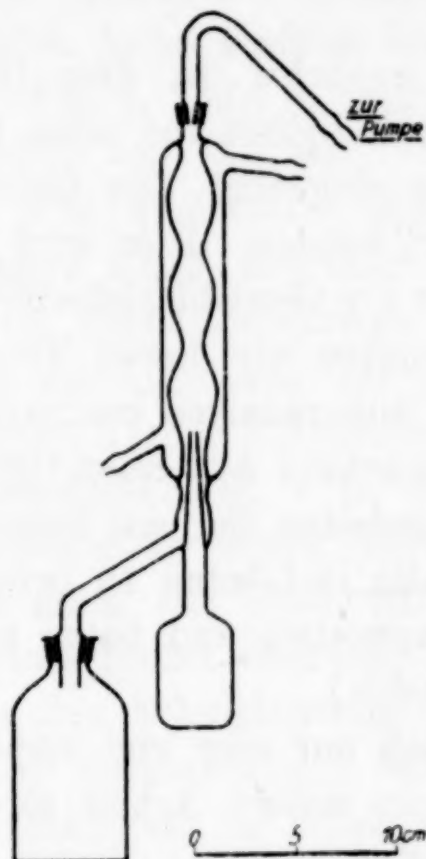


Fig. 2.

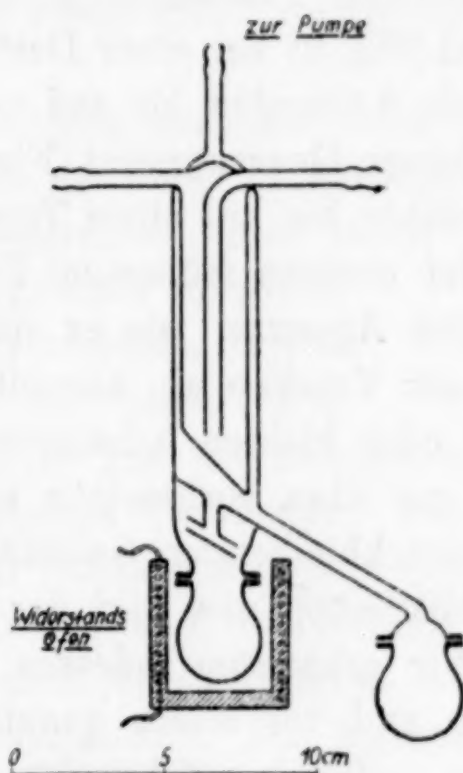


Fig. 3.

Die zu analysierende Quecksilbermenge wird durch Destillation zunächst so weit eingengt, daß die Auflösung des edelmetallhaltigen Restes bequem wird. Bei dieser Destillation benutzen wir die in Fig. 2 und 3 abgebildeten Apparate, die der Aufgabe insofern besonders angepaßt sind, als sie schnell arbeiten und ein leichtes Entleeren des Destillationsrückstandes möglich ist.

Naturgemäß ist bei diesem Arbeitsgang kein Gewicht darauf gelegt, daß möglicherweise ein sehr kleiner Bruchteil des vorhandenen Goldes ins Destillat gerät. Unsere Analyse ist ohnehin mit kleinen Fehlerquellen behaftet, so daß der etwaige Verlust keine Rolle spielt. Auch der hierdurch begründete spurenweise Goldgehalt des Destillats

¹⁾ *Z. techn. Phys.* 6 (1925), 76; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 140 (1924), 368; 148 (1925), 93.

ist belanglos, da es dem Rohquecksilber wieder beigegeben wird und den oben beschriebenen Reinigungsprozeß und die Kontrollanalyse vor seiner neuen Verwendung durchmacht. Lediglich bei einigen Versuchsreihen, die im folgenden besonders bemerkt sind, wurde das Destillat gleich für den nächsten Versuch verwendet. In diesem Falle wurde in den Analysenapparaten zweimal besonders langsam und sorgfältig destilliert. Wir heben aber ausdrücklich hervor, daß auch bei dieser Art der Destillation, die im allgemeinen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe durchgeführt wurde, schon das erste Destillat in fast allen Fällen analysenrein ist.

Größere Quecksilbermengen werden zunächst in dem Glasapparat (Fig. 2) bei einer Destillationsgeschwindigkeit von etwa 1 kg in 3 bis 5 Stunden bis auf ungefähr 100 g eingengt, die dann in den kleinen Quarzapparat (Fig. 3) überführt werden. Hier wird das Quecksilber bis auf einen Tropfen von etwa 1 g Gewicht abdestilliert.

Bei unseren frühesten Versuchen dampften wir diesen Tropfen in einem Apparat, wie er später bei der Silberanalyse beschrieben wird, zur Trockne ab, überführten den Rückstand auf einen Objektträger oder kleinen Achatmörser und behandelten ihn mit Salpetersäure, um etwa vorhandene unedlere Metalle in Lösung zu bringen. Die zurückbleibenden Goldfitter wurden verrieben und boten unter dem Mikroskop das Bild der Fig. 4. (Tafel 5.)

Wir erkannten indessen frühzeitig, daß nur eine viel empfindlichere und vor allem quantitative Methode unsere Arbeit fördern konnte und haben folgenden Weg beschritten.

Der goldhaltige Quecksilbertropfen wird zunächst mit halogenfreier reinsten Salpetersäure überschichtet, deren Konzentration so gewählt wird, daß die Gasentwicklung nicht zu stürmisch verläuft, um ein Verspritzen von Amalgamtröpfchen zu verhindern. Wenn besonders gegen Schluß die Auflösung langsam erfolgt, findet eine stärkere Deformation des Tropfens auch dann nicht statt, wenn die Löslichkeitsgrenze von Gold in Quecksilber erreicht und überschritten wird. Das Gold scheidet sich in diesem Falle kristallin aus, wobei die einzelnen Kristallindividuen untereinander verfilzt sind und ein konzentrisch strahliges, nahezu kugelförmiges Gebilde darstellen.

Die bei der Auflösung herrschende Temperatur schwankt zwischen 20 und 40°. Innerhalb dieses Temperaturbereichs ist die Löslichkeit von Gold in Quecksilber einigermaßen konstant, so daß die Goldausscheidung aus dem Quecksilber stets bei demselben prozentualen Gehalt an Gold beginnen wird. Das bedingt, daß der Durchmesser

des Kristallaggregats in einem einigermaßen konstanten Verhältnis zu seinem Gewicht steht. Wir ermittelten aus einer sehr großen Anzahl von Bestimmungen das Verhältnis der Durchmesser von massiven Goldkugeln und Kristallkugeln von gleichem Gewicht im Mittel zu 1:2,24, also läßt sich eine mikrometrische Bestimmung der Goldmenge aus dem Durchmesser der Kristallkugel mit vielfach genügender Genauigkeit vornehmen. Besonders bei Goldmengen zwischen $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{1000}$ mg ist der Schätzungsfehler kaum höher als 10%. Für sehr große und sehr kleine Goldmengen empfiehlt sich diese vereinfachte Methode nicht, da im ersteren Falle das kugelige Gebilde meist zerfällt, im letzteren nicht regelmäßig genug gestaltet ist. Fig. 5, Tafel 5, zeigt eine normal ausgebildete Kristallkugel im Gewicht von $\frac{1}{200}$ mg.

Für quantitativ genaue Bestimmungen muß das Gold in eine massive Kugel überführt werden. Dies geschieht in allereinfachster Weise durch Schmelzen des Kristallaggregats unter Borax. Dazu wird die Auflösung des Quecksilbertröpfchens in einem kleinen, flachen Porzellanschälchen vorgenommen, dessen Querschnitt Fig. 6 in natürlicher Größe zeigt. Die überstehende saure Nitratlösung wird so gut wie möglich entfernt und dann das Gold mit den anhängenden Säureresten mit calciniertem Borax überschüttet. Auf dem Gebläse wird das Schälchen über den Schmelzpunkt des Goldes erhitzt und das Goldkugelchen in der durchsichtigen Boraxschmelze nach dem Erstarren derselben mikroskopisch in bekannter Weise ausgemessen. Ein Herauspräparieren des Goldes aus der Schmelze ist in diesem Falle nicht notwendig.

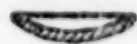


Fig. 6.

Die Fig. 7, auf Tafel 5 zeigt eine massive Goldkugel in der Boraxschmelze. Der wesentliche Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß eine Überführung des ausgeschiedenen Goldes in ein anderes Gefäß oder in eine Boraxperle vermieden wird. Die Notwendigkeit, derartige Operationen mit sehr kleinen Mengen durchzuführen, bedeutet eine große Schwierigkeit; die Gefahr, das Präparat zu verlieren, ist stets gegeben und in unserem Falle um so größer, als damit unter Umständen ein mühselig durchgeführter Versuch im letzten Augenblick ergebnislos wird. Da wir ferner vor dem Einschmelzen stets die annähernde Bestimmung als Kristallkugel vornehmen, arbeiten wir mit doppelter Sicherheit. Bei sorgfältigster Durchführung der Analyse in der beschriebenen Weise beträgt der Fehler bei Bestimmungen bis herunter

zu $\frac{1}{1000}$ mg selten mehr als 1%. Dann wächst der Fehler schnell. Die Grenze der Brauchbarkeit der Analyse liegt etwa bei 10^{-9} g, wir haben im folgenden diese, und soweit auffindbar, noch kleinere Mengen als „Spur“ bezeichnet.

Zur Klärung der Frage, ob Verunreinigungen von außen in das Quecksilber dringen konnten, ist stets eine Analyse der Materialien erforderlich, die während des Versuchs mit dem Quecksilber in Berührung kommen. Dahin gehören vor allem die Stromzuführungen, da wir hier im allgemeinen nicht wie beim Quecksilber eine Reinigung vornehmen können, sondern darauf angewiesen sind, Stoffe zu finden, die von vornherein goldfrei sind oder nur sehr wenig Gold enthalten.

Metalle werden in Königswasser gelöst. Die Aufgabe besteht in allen Fällen jetzt darin, das etwa vorhandene Gold zum Schluß als Amalgam zu erhalten, um dann das oben beschriebene analytische Verfahren sinngemäß anwenden zu können. Zu diesem Zweck werden die goldhaltigen Lösungen mit etwa 1 g Mercurinitrat versetzt und reduziert. Wird der ganze zu beschreibende Arbeitsgang in einem Gefäß ausgeführt, so genügt es, die Metalle in Salpetersäure zu lösen und Mercurinitrat zuzugeben, die Reduktion ist dann leichter. Die saure Lösung wird verdünnt und mit Ammoniak versetzt, bis ein etwa entstehender Niederschlag von basischen Quecksilbersalzen wieder in Lösung geht. Nunmehr wird in der Hitze eine konzentrierte Lösung von Hydrazinsulfat zugetropft, bis die Reduktion beendet ist. Das entstehende feinst verteilte Quecksilber reißt die mitreduzierten Edelmetalle adsorptiv an sich. Wir haben in vielen Versuchen festgestellt, daß es für hochdisperses Gold kein sichereres und bequemer anwendbares Ad- bzw. Absorptionsmittel gibt als naszierendes Quecksilber. Seine Anwendung bietet weiterhin den Vorteil, die Analyse in der oben beschriebenen einfachen Form fortführen zu können. Das fein verteilte Quecksilber vereinigt sich, wenn die Reduktionsbedingungen richtig eingehalten wurden, bald zu größeren Komplexen, die sich schnell absetzen oder durch Zentrifugieren zusammenfließen. Der entstehende Quecksilbertropfen wird wie üblich weiter verarbeitet.

Sind in der ursprünglichen Lösung Metalle anwesend, die durch Ammoniak ausgefällt werden, so kompliziert sich das Verfahren, da in diesem Falle das Zusammenlaufen des Quecksilbers durch die Anwesenheit der Hydroxyde schwierig zu bewerkstelligen ist, und ferner die Hydroxyde leicht einen Teil des Goldes adsorbieren. Diese

Schwierigkeit tritt ganz besonders bei Anwesenheit von Eisen ein. Wir begegnen ihr dadurch, daß wir den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Entfernung des Eisenhydroxyds auswaschen. Bei der Analyse größerer Eisenmengen empfiehlt sich eine Reduktion in saurer Lösung mit Hilfe von schwefliger Säure.

Auch bei anderen analytischen Aufgaben gleicher Art sind wir bemüht den Gang der Arbeit so zu gestalten, daß wir zum Schluß das zu bestimmende Gold von Quecksilber aufnehmen lassen. Dann wird wie oben geschildert weiter gearbeitet. So verfahren wir bei Kohle, Quarz und Glas, nachdem die Kohle verbrannt, Quarz und Glas aufgeschlossen wurden. Wir haben jedoch in Quarz- und Glasgefäßen niemals erhebliche Spuren von Gold gefunden, so daß wir auf diese Untersuchung später verzichten konnten. Insonderheit sind Quarzgefäße vollkommen unverdächtig. Wir konnten nachweisen, daß künstlich dem Quarz beigemischtes Gold beim Erhitzen schon vor dem Schmelzen des Quarzes vollständig heraussublimiert. Zahlreiche negativ verlaufene Versuche haben uns ferner davon überzeugt, daß ein Goldgehalt der Luft in unseren Laboratoriumsräumen nicht in Frage kommt. Bei der Filtration großer Luftmengen durch Watte und feine SCHOTT'sche Filter haben wir die vollkommene Goldfreiheit der Luft festgestellt. Das gleiche gilt für die bei einzelnen Versuchen verwendeten Gase. Goldene und goldhaltige Gegenstände sind unseren Arbeitsräumen, die lediglich den zu beschreibenden Versuchen dienen, stets ferngehalten worden.¹⁾

Weiter unten wird das Auftreten von Silber neben Gold, das wir bei einer Anzahl von Versuchen beobachteten, besprochen werden. Die Ag-Bestimmung wurde von uns folgendermaßen ausgeführt:

Durch die Auflösung des bei der Destillation zurückbleibenden bzw. durch Reduktion erhaltenen Amalgamtropfens gelangt das Silber als Nitrat in die über dem kugeligen Gefüge aus Goldkristallen stehende Lösung, die zur Ausführung der Boraxschmelze dekantiert wird. Die Kristallkugel wird ein- bis zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen und das Waschwasser der sauren Nitratlösung zugefügt. Sodann wird, wie oben beschrieben, reduziert und der entstehende silberhaltige Quecksilbertropfen in ein Tiegelchen ge-

¹⁾ Ein besonderer Vorteil unserer analytischen Methode besteht darin, daß die notwendigen Chemikalien allein Salpetersäure, Ammoniak und Hydr-azinsulfat sind, die leicht goldfrei erhalten werden können.

eigneter Form gebracht, das in einen passenden Destillationsapparat aus Quarz (Fig. 8) eingesetzt wird.

Hier wird das Quecksilber sehr langsam abgedampft, das Silber bleibt als zusammenhängendes Gebilde zurück, wird im gleichen Tiegel zur Kugel geschmolzen und mikrometrisch in der üblichen Weise bestimmt. Diese einfache Analysenführung gibt keine sehr genauen Resultate und ist nur bis herunter zu $\frac{1}{1000}$ mg brauchbar. Für unsere Zwecke genügte sie vollkommen.

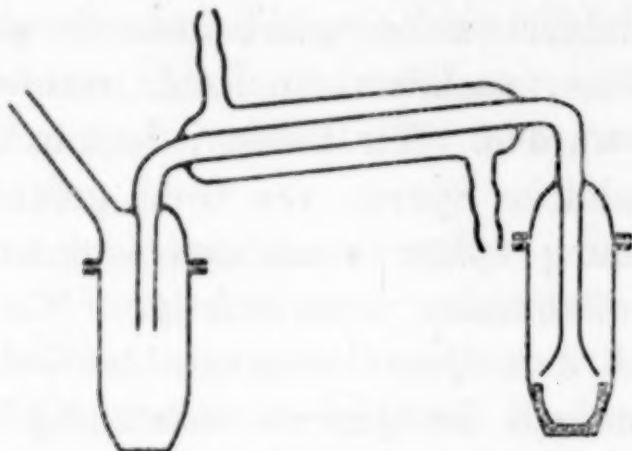


Fig. 8.

Versuchsanordnungen und Ergebnisse.

Wir ordnen im nachstehenden unsere Versuche nach folgenden Gesichtspunkten:

a) Versuche, bei denen im Entladungsraum sich nur Quecksilberdampf befindet. Dahin gehören Versuche mit Quecksilberdampflampen, ferner einige Funkenentladungen in Quecksilberdampf unter verschiedenen Drucken.

b) Versuche, bei denen die Entladung im gasförmigen Dielektrikum vor sich geht; Unterbrecherversuche und Funkenentladungen im Fremdgas.

c) Versuche in flüssigen Dielektriken. Bogen- und Funkenentladungen wurden angewandt.

d) Versuche im festen Dielektrikum.

e) Versuche, bei welchen starke Ströme durch Quecksilber geleitet wurden.

Zeitlich folgten den Versuchen unter a) die Versuche unter c) und d), sodann diejenigen unter b) und schließlich unter e).

1. Versuche in der kleinen JAENICKE-Lampe.

Bei der Untersuchung des Inhalts einer kleinen JAENICKE-Quecksilberdampflampe sowie der Beschläge, die sich in ihrem Innern gebildet hatten, wurden kleine Goldmengen gefunden, die bei der

Reinheit des zur Lampenfüllung verwendeten Quecksilbers auffallen mußten. Nähere Angaben finden sich in unserer ersten Mitteilung.¹⁾

Fig. 9 zeigt die von uns verwendete Lampenform. Die JAENICKE-Lampe besteht im wesentlichen aus einem doppelten U-Rohr. Von den äußeren Schenkeln ist der linke, an der Kathode befindliche, durch einen Kohleschliff völlig gedichtet. An der anderen Seite ist der Durchgang zum Anodengefäß durch einen verstellbaren Schliff gleicher Art stark gedrosselt. Die Stromzuführung erfolgt beiderseits durch die Kohleschliffe in Verbindung mit Stiften aus weichem Eisen von 3 mm Durchmesser. Kohle und Eisen wurden u. a. von Herrn HABER analysiert und als völlig goldfrei befunden, ebenso eine Probe des Quarzglas.²⁾ Das Verbindungsstück beider U-Rohre mit einer lichten Weite von 12 mm bildet das Leuchtrohr. Das

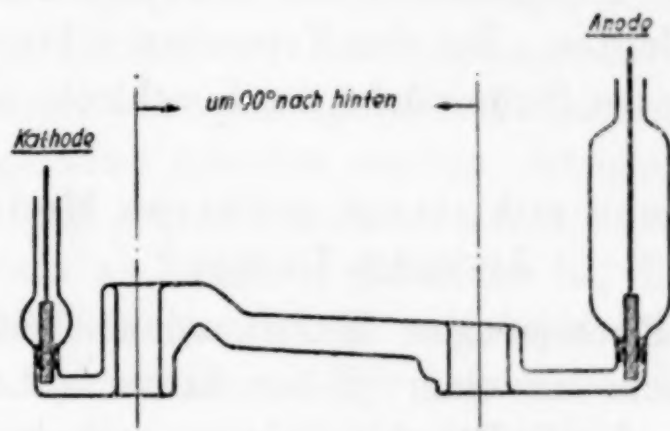


Fig. 9.

Quecksilber kommuniziert mit der Außenluft, so daß der Druck in der Lampe konstant ist. Die Lampe ist zunächst ganz mit Quecksilber gefüllt und wird durch Erhitzen des Inhalts im Leuchtrohr gezündet. Der entstehende Bogen erzeugt fortdauernd neuen Quecksilberdampf, der die Pole auseinandertreibt und einen Teil des Quecksilbers in das Anodengefäß drängt. Die Bogenlänge und demgemäß die Spannung an den Elektroden wird allein durch die Menge des ständig erzeugten Dampfes geregelt. Der Spannungsabfall auf die Längeneinheit ist nur vom Druck abhängig, also in diesem Falle konstant. Die Stromstärke in der Lampe wird lediglich durch die Kühlung, bzw. die Dimensionierung des Gefäßes bedingt, bei Ausschaltung von Widerstand steigt die Stromstärke vorübergehend, die erzeugte größere Dampfmenge verlängert den Bogen, bis die Stromstärke nach einigen Minuten ihren normalen Wert wieder erreicht

¹⁾ MIETHE, *Naturwiss.* 12 (1924), 597.

²⁾ MIETHE u. STAMMREICH, *Naturwiss.* 12 (1924), 1211.

hat. Zur Füllung der Lampe dienen etwa 0,9 kg Quecksilber. Wir führten die in der Tab. 1 dargestellte Versuchsreihe durch.

Tabelle 1.

Ver- such Nr.	Ampere	Volt	Bogenlänge mm	Stun- den	Au in Hg 10^{-6} g	Au im Beschlag 10^{-6} g
1	4,2	etwa 170	etwa 135	120	etwa 11	etwa 0,1
2	4,4	„ 160	„ 130	40	„ 1	—
3	4,4	110—140	„ 100—120	80	„ 4	nicht untersucht
4	6,0	130—150	„ 105	150	—	—
5	6,1	etwa 180	„ 140	200	0,031	Spuren
6	6,2	„ 185	„ 145	20	—	etwa 0,01

Bei den Versuchen 3 bis 6 wurde eine größere Selbstinduktion in den Stromkreis eingeschaltet, um ein dauerndes Brennen der Lampe zu gewährleisten. Bei den Versuchen 4 bis 6 wurde außerdem zur Erhöhung der Stromstärke das Leuchtrohr mit Luft gekühlt.

2. Versuche mit einem größeren Modell der JAENICKE-Lampe.

Um größere Strommengen in Anwendung bringen zu können, stellten wir Versuche in einer großen JAENICKE-Lampe an, deren Konstruktion ganz der in Fig. 9 skizzierten entsprach. Das Leuchtrohr besaß eine lichte Weite von 23 mm, zur Füllung wurde 1,5 kg Quecksilber benötigt. Bei sämtlichen Versuchen wurde Luftkühlung angewandt, die Stromstärke konnte bis 16 Amp. gesteigert werden.

Tabelle 2.

Ver- such Nr.	Volt	Ampere	Bogenlänge mm	Stun- den	Au in Hg 10^{-6} g	Au in Beschlag 10^{-6} g
1	etwa 120	15,5	etwa 105	185	—	—
2	„ 150	13,4	„ 140	145	4,5	nicht untersucht
3	160—175	12,6	„ 160	197	82	0,36
4	etwa 160	11,2	„ 150	92	0,2	Spuren
5	„ 148	14,5	„ 140	234	3,3	Spuren
6	„ 155	16,1	„ 145	37	—	—
7	„ 120	12,3	„ 110	80	0,07	—
8	„ 170	12,7	„ 160	80	Spuren	—

Bei den Versuchen 2, 3, 5 und 6 wurde eine Selbstinduktion in den Stromkreis eingeschaltet. Der Versuch 3 lieferte bei einwandfreier Durchführung fast $\frac{1}{10}$ mg Gold. In der Höhe des Kathoden-

niveaus fand sich nach diesem Versuch an der Quarzwand ein Ring von kleinen, schwerflüssigen Quecksilbertröpfchen, deren Analyse durch Herrn HABER einen Goldgehalt von $1,6 \cdot 10^{-7}$ g ergab. Das Gesamtgewicht der analysierten Tröpfchen hatten wir zu etwa 10 mg ermittelt. Die starke Anreicherung des Goldes an der genannten Stelle ist auffallend und fand sich bei späteren Versuchen wieder. Das Leuchtrohr der Lampe zeigte einen Beschlag, den wir mit Königswasser nur sehr unvollständig entfernen konnten. Die Analyse der Lösung wurde ebenfalls von Herrn HABER ausgeführt und ergab $2 \cdot 10^{-7}$ g Gold. Eine ausführliche Beschreibung des Versuchs ist an anderer Stelle veröffentlicht.¹⁾

Trotz der verhältnismäßig großen Goldmenge, die wir einige Male erhielten, setzten wir die Lampenversuche unter 1 und 2 nicht fort, da weder die aufgewandte Strommenge, noch die Betriebsdauer einen deutlichen Einfluß auf das Ergebnis erkennen ließen. Die Tatsache, daß unter scheinbar gleichen Bedingungen sowohl positive als negative Ergebnisse erhalten wurden, drängte die Folgerung auf, daß die Goldbildung keinesfalls kontinuierlich während des Betriebs stattfindet, sondern an Zustände gebunden ist, die durch Zufall auftreten oder fehlen können. Damit entfiel jede Möglichkeit, die Versuche exakt zu reproduzieren. Wir haben dies in unseren späteren Veröffentlichungen öfter zum Ausdruck gebracht.

3. Versuche in einer großen Quecksilberlampe mit Wasserkühlung.

Der Wunsch, noch größere Stromstärken verwenden zu können, führte zu folgender Sonderkonstruktion (Fig. 10).

Unter Verlassung des JAENICKE-Prinzips konstruierten wir die Lampe so, daß die Stromstärke unabhängig von Kühlung und Bogenlänge wählbar wurde. Dies wurde dadurch erreicht, daß das Leuchtrohr nach Maßgabe der gewünschten Bogenlänge zunächst mit Luft gefüllt blieb. Durch Erhitzen wurde genügend Quecksilberdampf erzeugt, um die Zündung durch Hochspannung zu bewerkstelligen. Die Destillation des Quecksilbers, die bei den üblichen Quarzlampen innerhalb des Leuchtrohrs vor sich geht, erfolgt bei unserer Lampe auf einem besonderen Wege. Das verdampfende Quecksilber gelangt in einen Schlangenkühler aus Quarz, der sich über der Kathode befindet. Das Kondensat fließt zurück und füllt die Kathode auf

¹⁾ STAMMREICH, *Naturwiss.* 12 (1924), 744.

den normalen Stand auf, der Rest wird durch ein kommunizierendes Rohr nach außen abgeführt und kann, wenn die Beibehaltung der Bogenlänge erstrebt wird, der Anode zugeführt werden, während bei Abfließen desselben der Bogen sich dauernd verlängert. Die Stromzuführung erfolgt durch Eisenelektroden von 4 mm Durchmesser, das zur Verwendung gelangende weiche Eisen war goldfrei.

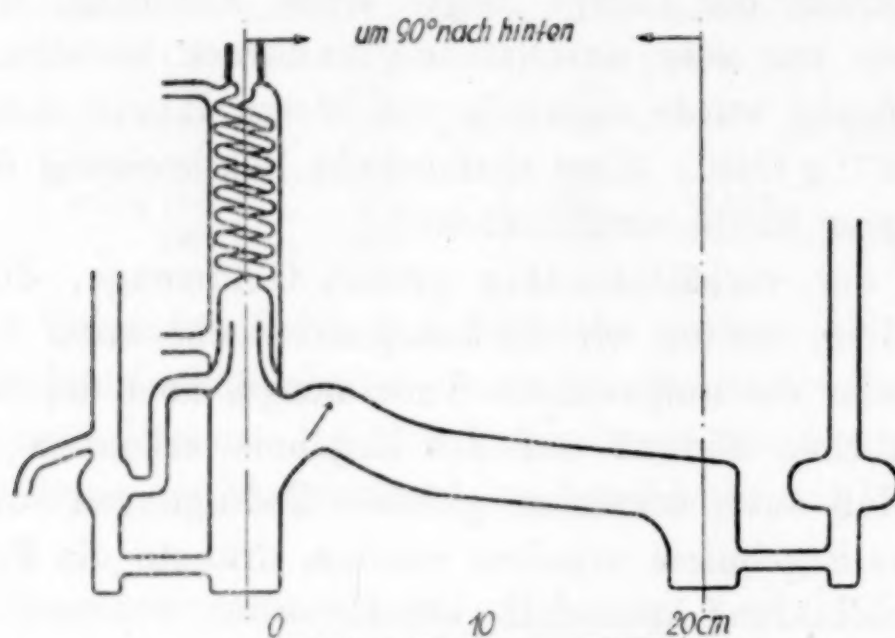


Fig. 10.

Tabelle 3.

Ver- such Nr.	Volt	Ampere	Stun- den	Herausdest. Hg		Lamp.-Hg		Au in Beschlag und Kühler 10^{-6} g
				kg	Au 10^{-6} g	kg	Au 10^{-6} g	
1	30—90	25—40	1	—	—	1,84	0,02	Spuren
2	30—110	25—68	1,5	—	—	1,92	0,01	Spuren
3	104—130	43—93	2	2,9	etwa 0,005	1,23	5	0,17
4	104—130	43—33	0,9	3,0	„ 0,001	1,1	0,13	0,007
5	116—160	54—36	1,2	2,9	—	1,2	0,01	Spur
6	108—154	42—26	4	2,8	Spur	1,4	4	0,11
7	120—145	62—40	0,75	2,4	etwa 0,003	1,13	2,1	Spur
8	105—168	60—33	1,5	3,0	—	0,9	—	—
9	110—155	51—39	6	2,8	Spur	1,25	0,1	0,02
10	106—170	58—26	3	3,3	—	0,8	0,666	0,01
11	130—170	61—48	0,6	3,2	etwa 0,01	0,9	0,8	0,06
12	128—156	64—48	0,5	2,8	—	1,4	—	—

Die Lampe wurde mit etwa 4 kg reinen Quecksilbers gefüllt. Nach kurzer Betriebsdauer erreichte der Bogen die gewünschte Länge und das bis dahin abdestillierte Quecksilber wurde für sich analysiert. Das weiter abdestillierende Quecksilber wurde immer wieder der Anode zugeführt. Tab. 3 macht ersichtlich, daß das abdestillierte Quecksilber äußerst wenig oder gar kein Gold enthält.

Die Spuren sind wohl darauf zurückzuführen, daß das durch den Schlangenkühler abtropfende Quecksilber Gelegenheit hatte, etwas von dem goldhaltigen Beschlag der untersten Windung aufzunehmen. Der Goldgehalt des Lampenquecksilbers schwankte erheblich, ist aber weniger unregelmäßig als bei den Versuchen unter 1 und 2. In der untersten Windung des Kühlers fand sich fast regelmäßig Gold. Dies weist darauf hin, daß der senkrecht von der Kathode aufschießende Flammbogen das gebildete Gold in dampfförmigem Zustand enthält. Der Absatz von fein verteiltem Gold aus dem Bogen zeigte sich in Versuch 3 besonders schön durch eine intensive Goldpurpurfärbung des Quarzes an der Stelle, die von dem aufschießenden Lichtbogen fast berührt wird (vgl. Pfeil in Fig. 10).

4. Versuche mit einer Capillarlampe.

Nachdem wir in den vorstehend geschilderten Versuchen uns bemüht hatten, die Stromdichte zu dem technisch erreichbaren Maximum zu bringen, bezweckte der nachstehende Versuch den Gesamtspannungsabfall in der Lampe zu erhöhen. Deswegen wurde eine Capillarlampe in Anwendung gebracht, deren Leuchtrohr etwa 40 cm lang war (Fig. 11).



Fig. 11.

Da bei einem in der Capillare eingeschnürten Lichtbogen auch der Spannungsabfall auf die Längeneinheit einen Zuwachs erfährt, betrug der durch unsere Anordnung beherrschbare Gesamtspannungsabfall etwa 1000 Volt. Die Lampe wurde mit 40 g Quecksilber beschickt, die Stromzufuhr erfolgte durch dünne Stahldrähte, die auf die gesamte Länge etwa $0,002 \cdot 10^{-6}$ g Gold enthielten. Die Zündung erfolgte wie üblich, der Bogen brennt unter dauernder Änderung der Länge sehr unruhig, die Spannung schwankt in weiten Grenzen.

Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt, sie zeigen, daß wohl nicht die Spannung, sondern vor allem die Stromdichte die Goldausbeute beeinflußt. Wir werden uns später der Frage zuwenden, ob wir annehmen dürfen, daß die gefundenen Goldspuren als reell im Sinn unserer Vorstellung zu betrachten sind.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Volt	Ampere	Stun- den	Au 10^{-6} g	Bemerkungen
1	100—400	2,1—1,2	1	0,01—0,001	
2	100—800	2,3—0,9	0,5	Spur	
3	60—300	2,2—1,5	4,4	—	
4	60—300	2,2—1,5	2,5	—	
5	etwa 280	1,6	18	0,001	Drosselung, ziemlich ruhiger Bogen
6	60—700	2,3—1,0	6,5	Spur	
7	60—1000	2,3—0,7	2,5	0,002	
8	0—110	3—4	5	—	
9	0—110	3—5	3	0,001	regelmäßige Unter- brechungen
10	0—220	2—4	3	—	

5. Versuche mit Lichtbögen geringen Potentialgefälles.

Die Anordnung ist aus Fig. 12 ohne weiteres ersichtlich.



Fig. 12.

Ein Rundkolben von ungefähr 200 cm^3 Inhalt war einige Zentimeter hoch mit Quecksilber gefüllt. Die Stromzuführung erfolgte durch Einschmelzdraht von unten. Über dem Quecksilberniveau befand sich in einem Abstand, der bei den einzelnen Versuchen variiert wurde, eine Wolframspitze als Anode. Die Apparatur wurde bei jedem Versuch erneuert, lediglich die Wolframspitze kam bei allen Versuchen in Anwendung. Das Gefäß wurde an der Hochvakuum-pumpe evakuiert und dann abgeschmolzen. Durch Anlegen eines kleinen Induktors wurde der Lichtbogen gezündet. Der während des Betriebs im Innern herrschende Dampfdruck hängt von der angewandten Stromstärke und der Kühlung ab und wurde von uns auf Grund des gemessenen Spannungsabfalls zwischen wenigen Millimetern und etwa 100 mm schwankend geschätzt.

Tabelle 5.

Vers. Nr.	Volt	Ampere	Bogenlänge mm	Stun- den	Au 10^{-6} g	Bemerkungen
1	26	3	40	6	Spur	
2	28	4	40	14	—	
3	29	5	40	8	—	
4	33	10	40	2	—	
5	22	4	25	8	—	} überlagert m. Wech- selstrom 50~3 Amp.
6	30	4	60	8	—	

Die mit dieser Anordnung erzielten Ergebnisse sind durchweg negativ, lediglich der erste Versuch ergab eine Spur Gold, dessen Herkunft aus der verwendeten Elektrode wohl unzweifelhaft ist. Die Versuche mit der beschriebenen Einrichtung zusammen mit den aus den vorigen Versuchen gewonnenen Erkenntnissen haben uns seinerzeit in erster Linie zu der Annahme veranlaßt, daß ein hoher Quecksilberdampfdruck verbunden mit großer Stromstärke für die Elementumwandlung im Bereich des chemischen Nachweises erforderlich ist.

6. Versuche mit Hochspannungsentladungen im Vakuum.

Die in der folgenden Tabelle niedergelegten Versuche wurden in einem langen Glasrohr durchgeführt (Fig. 13).

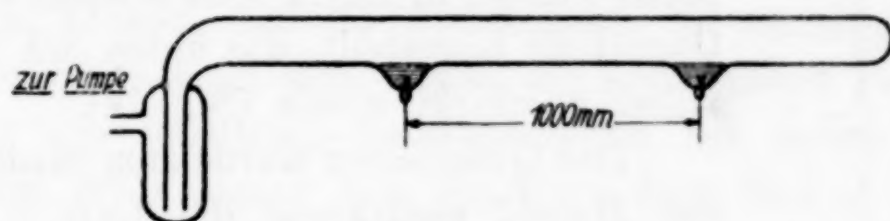


Fig. 13.

Der Abstand der Quecksilberpole betrug 1 m. Als Stromquellen dienten einmal ein Boas'scher Resonanztransformator für etwa 600 Watt Leistung mit einer parallel geschalteten Kapazität von 25 000 cm². Die Sekundärspannung betrug bis zu 80 000 Volt. Bei einem Teil der Versuche gelangte ein mittierender Induktor mit Tauchunterbrecher zur Verwendung. Bei einer primären Aufnahme von 25 Volt und 5 Amp. betrug seine Schlagweite in Luft 18 cm. Das Entladungsrohr wurde durch eine dreistufige Diffusionspumpe evakuiert, die während der Entladung dauernd arbeitete. Das ständig verdampfende Quecksilber wurde in einem vorgelegten Gefäß durch Kühlung mit flüssiger Luft kondensiert. Die Pumpe arbeitete mit einer Geschwindigkeit, die so gewählt wurde, daß der Druck im Entladungsraum um $\frac{1}{10\,000}$ mm schwankte. Jedes der Polgefäße wurde mit 100 g reinem Quecksilber gefüllt.

Tabelle 6.

Ver- such Nr.	Stromquelle	Elektroden- abstand mm	Stun- den	Au 10 ⁻⁶ g	Bemerkungen
1	Induktor	1000	2	—	} zeitweise Entladung bei Anwesenheit von einigen mm Luft
2	Transformator	1000	9	0,003	
3	"	1000	1	Spur	
4	"	1000	2,5	—	
5	"	1000	2	0,01—0,001	
6	Induktor	1000	3	—	

Die Goldausbeute war 0. In einigen Versuchen, bei denen der Transformator angewendet wurde, fanden sich Spuren. Wir werden weiter unten das Ergebnis erörtern.

7. Versuche mit Hochspannungsentladungen in Quecksilberdampf von Atmosphärendruck.

Um zu prüfen, ob das zweifelhafte Ergebnis mit der letztbeschriebenen Anordnung durch den geringen Dampfdruck bedingt wurde, arbeiteten wir nunmehr mit Entladungen hochgespannter Ströme in unter Atmosphärendruck stehenden Quecksilberdampf. Die Versuche wurden in einem senkrechten, oben offenen Quarzrohr angestellt, das unten mit 20 g Quecksilber beschickt wurde (Fig. 14).

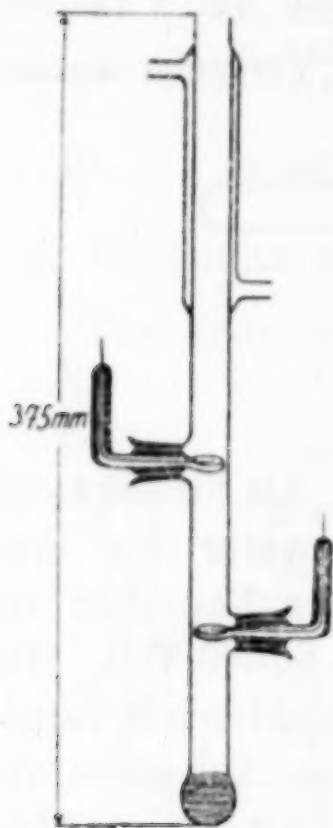


Fig. 14.

Das Quecksilber wurde zum Sieden gebracht, der Dampf verdrängte die Luft. Im oberen Drittel des Rohres wurde der Dampf durch Wasserkühlung kondensiert; die an der Wandung herunterlaufenden Tröpfchen füllten zwei kleine Quarzlöffel auf, die mit eingekitteten Stromzuführungen aus dünnem Stahldraht, wie er bei den Versuchen unter 4. verwendet wurde, versehen waren. Die Stahldrähte blieben ständig mit Quecksilber bedeckt, so daß sie durch die Entladung nicht zerstäubt wurden. Ihr Abstand betrug 80 mm, als Stromquellen dienten die bei der vorigen Versuchsanordnung beschriebenen.

Tabelle 7.

Vers. Nr.	Stromquelle	Funkenlänge mm	Stunden	Au 10^{-6} g	Bemerkungen
1	Transformator	80	1	—	
2	"	80	10	—	
3	"	80	12	—	
4	Induktor	80	4	—	
5	"	80	9	—	} parallel geschaltete Kapazität 400 cm ²
6	"	80	6	—	

Es wurde bei keinem Versuch Gold gefunden, eine Tatsache, die wiederum zeigte, daß die Umwandlung nicht allein durch Anwendung hoher Spannungen eintritt.

8. Versuche mit dem Turbinenunterbrecher.

Die nunmehr aufzuführenden Versuche haben eine besondere Bedeutung, weil sie in der Apparatur vorgenommen wurden, die bisher die sichersten und am besten zu reproduzierenden Ergebnisse gezeitigt hat. Die eingehende Beschreibung und Abbildung der von uns benutzten Apparatur findet sich an anderer Stelle.¹⁾

Die Lampenversuche hatten uns zu der Annahme veranlaßt, daß die Goldbildung an Zustände gebunden sei, die beim normalen Betrieb einer Quecksilberlampe nur durch Zufall auftreten. Der Gedanke lag nahe, diese Zufälle in Stromschwankungen zu suchen. Wir glaubten schon bei den unter 1. und 2. aufgeführten Versuchen bemerken zu können, daß die Goldausbeute bei unruhig brennenden Lampen besonders hoch war. Auch die anscheinend günstige Wirkung einer eingeschalteten Selbstinduktion bei diesen Versuchen, die allerdings nicht immer zum Ausdruck kam, ließ sich in diesem Sinne deuten.

Diese Überlegungen veranlaßten uns, mit einer Apparatur zu arbeiten, in der periodisch alle möglichen Entladungsformen durchlaufen werden; wir hofften hier regelmäßigere Ergebnisse zu erzielen. Wir entschieden uns für eine Versuchsanordnung, die der gebräuchlichen Form des Turbinen-Gasunterbrechers nachgebildet war.

Die Ergebnisse mit dieser Apparatur sind von anderen Experimentatoren mit der Begründung angegriffen worden, daß sie nicht die Reinheit der Versuchsdurchführung gewährleiste wie andere Anordnungen, weil das Quecksilber in unübersichtlicher Weise mit Fremdmetallen in Berührung komme. Ohne dieser Frage hier zunächst nachzugehen, kann unbedingt zugestanden werden, daß ein einzelner Versuch mit einem solchen Apparat gar keine Beweiskraft besitzen würde. Wir glauben aber, daß den nachstehend angeführten Serienversuchen außerordentliches Gewicht zukommt, und lediglich die Tatsache, daß eine große Zahl von Versuchen vergleichbare Ergebnisse geliefert hat, hat uns seinerzeit zur Veröffentlichung und besonderen Betonung der Ergebnisse veranlaßt. Nachdem wir in letzter Zeit auch die Erklärung für einige beobachtete Anomalien bei dem Betrieb dieser Apparate gefunden haben, liegt hier der Schwerpunkt unserer Arbeit. Die nachstehende Tab. 8a gibt eine Übersicht über die Ergebnisse einer größeren Serie älterer Versuche.

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 150 (1926), 350.

Tabelle 8a.

Ver- such Nr.	Ampere	Stun- den	Ampere- Stunden	Goldausbeute in 10^{-6} g	Bemerkungen
1	1	1	1	0,33	Vor dem Versuch Blindversuch
2	1	2	2	0,66	
3	1,3	2,5	3,25	2	" " " "
4	1,2	4	4,8	3,3	
5	1	6	6	2,5	
6	1	6	6	2,5	Ohne Selbstinduktion
7	1	6	6	2,5	
8	1,8	6	10,8	4,55	
9	1,6	8	12,8	6,7	
10	3	4	12	6,7	Vor dem Versuch Blindversuch
11	5	4	20	10	
12	5	2	10	2,86	
13	7,5	1	7,5	4	" " " "
14	10	0,5	5	3,3	
15	10	1	10	5	
16	12	3,5	42	12,5	
17	10	5	50	16,7	
18 bis 31	} ein- oder mehrmalige Wiederholung d. oben aufgeführten Versuche			gleich od. we- nig abweich. von obigen Versuchen	Bei einzelnen eingeschalteten Blindversuchen geringe Gold- mengen bis zu $1 \cdot 10^{-6}$ g

Die ganze Versuchsreihe wurde mit 2,5 kg reinstem Quecksilber, das sind 2 Füllungen, die abwechselnd benutzt wurden, durchgeführt. Es wurde im einzelnen folgendermaßen verfahren. Vor dem Beginn jeden Versuchs wurde die Luft aus dem Apparat durch Kohlendioxyd verdrängt und ein fortdauernder langsamer Gasstrom während des Versuchs unterhalten. Eine größere Anzahl Vorversuche und die gesamten 31 Versuche wurden mit einem Paar Kupferelektroden durchgeführt, die vor Beginn sorgfältig analysiert waren. Die Ergebnisse der Analyse finden sich in Tab. 8c. Ebenso wurden größere Mengen des zum Bau des Unterbrechers benutzten Eisens analysiert, ein Goldgehalt war nicht deutlich nachweisbar, in jedem Falle aber so gering, daß er als Fehlerquelle für die Versuche nicht in Betracht kam.

Der Wert dieser Versuchsserie bestand zunächst darin, daß die Goldausbeute in einem einfachen Verhältnis zur aufgewandten Energie stand. Der Durchschnittswert des erzeugten Goldes, auf die Amperestunde umgerechnet, ergab sich zu $0,0004 \text{ mg} \pm 40\%$. Auffallend war die Tatsache, daß die fortdauernd eingeschalteten Blindversuche gegen Schluß der Serie nicht mehr negativ wie früher verliefen, sondern zum Teil kleine Goldmengen ergaben.

Wir versuchten diese Tatsache zunächst durch eine allgemeine Verseuchung des Apparates mit gebildetem Gold zu erklären, das bei den Blindversuchen von Elektroden und Wänden gewaschen und in Lösung gebracht wird. Durch diese Überlegungen veranlaßt, unterzogen wir den Apparat einer neuerlichen energischen Reinigung durch mechanische und chemische Bearbeitung aller Metallflächen. Vor allem wurden neue Kupferelektroden eingesetzt und wir analysierten zunächst eine alte Elektrode, um nachträglich den Goldgehalt noch einmal festzustellen. Wir fanden zu unserer Überraschung in der Elektrode die 1000fache Goldmenge wie vor der Benutzung im Unterbrecher, ein Befund, der zu eingehenderen Untersuchungen Anlaß gab. Die Ergebnisse dieser Analysen, denen wir eine entscheidende Wichtigkeit für die Beurteilung unserer ganzen Arbeit beimessen, finden sich in Tab. 8c.

Bei den folgenden Versuchen im Unterbrecher (Tab. 8b) verwandten wir zunächst Wasserstoff als Dielektrikum, mit dem genau so verfahren wurde, wie vorher mit dem Kohlendioxyd. Die Entladung im Unterbrecher ist in diesem Falle stark verändert. Es bilden sich nur sehr kurze Lichtbögen, der erreichbare Mittelwert der Stromstärke ist ein sehr viel geringerer.

Tabelle 8b.

Ver- such Nr.	Am- père	Stun- den	Amp- Stun- den	Gas	Goldausbeute in 10^{-6} g	Cu mg	Fe mg	Bemerkungen
32	1	3	3	H ₂	0,5	39,8	0,8	{ neue Elektroden, vor d. Versuch Blindver- such, Au-Spur
33	1,2	6	7,2	H ₂	0,2	62,3	1,0	
34	5	4,5	22,5	H ₂	0,33	295,6	1,3	
35	2,8	4	11,2	H ₂	etwa 0,001	113,7	0,6	
36	4	1,5	6	CO ₂	1,0	599,3	2,1	neue Elektroden
37	2,8	11	30,8	CO ₂	1,45	1450	1,9	
38	2	20	40	CO ₂	1,1	1637	2,3	

Die Goldausbeute bei den Wasserstoffversuchen ist unverhältnismäßig klein und entspricht nicht den von uns auf Grund der vorher beschriebenen Versuche ermittelten Proportionalitätsverhältnissen. Die dann mit Kohlendioxyd angestellten Versuche 36 bis 38 kommen in ihren Ausbeuten den zu erwartenden Werten näher, ohne sie jedoch zu erreichen.

Bei den Versuchen der Tab. 8b bestimmten wir außer dem Gold die Menge des gelösten Kupfers und Eisens im Quecksilber.

Wir wollten damit beweisen, daß das im Quecksilber gelöste Elektroden- und Gefäßmetall das Gold nicht eingebracht haben konnte. Die Unhaltbarkeit dieses Einwurfs wird schon durch die Goldwerte der ganzen Elektroden in Tab. 8c bewiesen. Bei den Untersuchungen fand sich ferner, daß die gelöste Menge des Elektrodenkupfers in bezug auf die in den Apparat geschickte Energie bei der Anwendung von Kohlendioxyd als Dielektrikum sehr viel größer war als bei Wasserstoff. Diese zunächst nebensächlich erscheinende Beobachtung gewinnt für das Nachstehende Bedeutung.

Unsere Untersuchungen an den Kupferelektroden sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 8c.

	Elektroden	a_1	a_2	b_1	b_2	c_1	c_2
1	Gewicht in g	38,3	38,3	32,5	32,5	32,5	32,5
2	Goldgehalt vor Gebrauch in 10^{-6} g.	0,015	0,015	0,06	0,06	0,06	0,06
3	wurde benutzt in den Ver- suchen	Vorversuche und 1—31		32—37		38	
4	Amperestunden im Unter- brecher etwa	315	315	81	81	40	40
5	Herausgeschnitten 2 Proben je cm^2	1	—	3	—	—	2
6	Au in Probe mit korrodier- ter Oberfläche 10^{-6} g .	1,2	—	1,67	—	—	0,5
7	Au im Cu-Kern der 2. Probe 10^{-6} g	Spur	—	Spur	—	—	0,002
8	Nochmals herausgeschnit- ten 2 Proben je cm^2 . .	1	—	1	—	—	—
9	Au in der 1. Probe 10^{-6} g	0,67	—	0,8	—	—	—
10	Au im Cu-Kern der 2. Probe 10^{-6} g	Spur	—	Spur	—	—	—
11	Nach Abdestillieren des Hg Abschaben der korrodier- ten Oberfläche. Cu Staub mg	—	—	—	38	—	—
12	Au im Cu-Staub in 10^{-6} g	—	—	—	3,5	—	—
13	Au in blankgeschabter Elek- trode	—	—	—	1,9	—	—
14	Au in der ganzen Elektrode mit anhaftendem Hg . .	—	13	—	—	4,2	—

Zur Analyse gelangten 3 Paar Kupferelektroden, die in der Tabelle mit a , b und c bezeichnet sind.

Der Goldgehalt der Elektroden, die aus einem Band Elektrolytkupfer herausgeschnitten waren, wurde in der Weise bestimmt, daß benachbarte Stücke des nicht zur Verwendung gelangenden Kupfers im Gewicht der Elektroden analysiert wurden. Wir setzten dabei voraus, daß das Gold innerhalb des Kupfers einigermaßen homogen verteilt ist, was die Analysen auch insofern bestätigten, als mehrere Proben den gleichen Goldgehalt aufwiesen. Die auf diese Weise ermittelte Goldmenge in den Elektroden vor den Versuchen findet sich in der zweiten Horizontalspalte der Tabelle.

Bei der Analyse der dem Unterbrecher entnommenen Elektroden gingen wir von der oben mitgeteilten Tatsache aus, daß während des Betriebs eine starke Anreicherung von Gold im Kupfer stattgefunden hatte. Dies mußte sich besonders dadurch beweisen lassen, daß die äußeren Schichten des Kupfers goldreicher waren als die inneren. Wir trennten deshalb für einige Analysen die Oberfläche der Elektroden von dem Kern und verfahren dabei in der Weise, daß wir zunächst aus jeder zu untersuchenden Elektrode zwei gleich große Stücke herausschnitten, das eine mit der korrodierten Oberfläche und dem anhaftenden Quecksilber analysierten, während von der anderen Probe vorher ringsum die Oberflächenschicht von etwa $\frac{1}{3}$ mm entfernt wurde. Die Analyse ergab die höchst bemerkenswerten Befunde, die in der 6. und 7. Horizontalspalte aufgeführt sind. Der Kupferkern zeigte lediglich den Goldgehalt, den wir auf Grund der Voranalyse erwarten mußten, während die Stücke mit der natürlichen Oberfläche etwa den 1000fachen Betrag an Gold enthielten. Eine Wiederholung des Versuchs führte zum gleichen Ergebnis (Spalte 9 und 10).

Die Elektrode c_1 , die zur Durchführung des Versuchs 38 gedient hatte, wurde mit dem anhaftenden Quecksilber analysiert und ergab den 100fachen Goldgehalt wie vor der Benutzung (Spalte 14 der Tabelle). Dieser Befund erklärte sehr schön die nach Maßgabe der aufgewandten Leistung weitaus zu geringe Ausbeute im Versuch 38. Wenn wir annehmen, daß die bei dem Versuch außerdem benutzte Elektrode c_2 etwa die gleiche Goldmenge wie c_1 enthielt, was nach dem Ausfall der oben beschriebenen Teilanalysen wahrscheinlich ist, so ergibt sich auch aus dem letzten Versuch der Tab. 8b eine Proportionalität im Sinne der älteren Serie.

Eine gleiche Behandlung erfuhr die Elektrode a_2 , die für Vorversuche und die ersten 31 exakten Versuche benutzt worden war. Auch hier fand sich eine sehr beträchtliche Goldmenge, die die Ge-

samtausbeute der ersten Versuche so stark erhöht, daß sich Abweichungen nach unten innerhalb dieser Serie besonders bei den Versuchen 16 und 17 zwanglos erklären.

Schießlich wurde von der Elektrode b_2 das anhaftende Quecksilber im Hochvakuum abdestilliert. Die Elektrode zeigte nunmehr eine sehr stark korrodierte Oberfläche mit locker aufsitzendem, pulverigem Kupferstaub. Dieser letztere wurde mit einer Rasierklinge abgeschabt, sein Gewicht betrug 38 mg, sein Goldgehalt über $\frac{1}{300}$ mg. In der blank geschabten Elektrode, deren Gewicht fast das Tausendfache des Kupferstaubs betrug, fand sich nur die Hälfte dieser Goldmenge. Es ist klar, daß die durch Abschaben vorgenommene Trennung keine vollständige sein konnte, aber es ist auch hier unzweifelhaft erkennbar, daß die Kupferoberfläche das Gold enthält, das, wie wir berechtigt sind anzunehmen, bei der Analyse des Quecksilbers der Versuche 32 bis 37 zu wenig gefunden worden ist.

Diese Versuche beweisen zunächst, daß bei der hier gewählten Anordnung das Gold nicht aus den Elektroden in das Quecksilber, sondern aus dem Quecksilber an die Elektroden gelangt ist, ein Vorgang, den wir uns vielleicht folgendermaßen vorzustellen haben: Das im Flambbogen gebildete Gold gelangt mit dem kondensierten Quecksilber in das Vorratsgefäß des Unterbrechers, aus dem ein kontinuierlicher Strahl gegen die Elektroden geschleudert wird. Der entstehende Lichtbogen erhitzt das Kupfer auf mehrere hundert Grad, so daß das an der Oberfläche haftende und immer wieder neu zugeführte goldhaltige Quecksilber ständig verdampft. Das Gold bleibt zurück und legiert sich in seiner feinen Verteilung oberflächlich mit dem Kupfer oder wird durch den Lichtbogen eingebrannt. Vielleicht bildet sich auch ein Teil des Goldes gleich auf der amalgamierten Oberfläche der Elektrode; in jedem Falle wird dort die Anreicherung durch Destillation des Quecksilbers erfolgen.

Die Verteilung des gebildeten Goldes zwischen Quecksilber und Kupfer erfolgt einerseits nach Maßgabe der Menge des verdampfenden und ablaufenden Quecksilbers, andererseits geht goldhaltiges Kupfer, wie aus Tab. 8b ersichtlich ist, etwa Zeit und Belastung entsprechend in Lösung. Daraus folgt, daß bei Versuchen mit hoher Belastung durch stärkere Verdampfung des Quecksilbers ein verhältnismäßig großer Anteil des gebildeten Goldes vom Kupfer festgehalten wird, was auch aus dem Vergleich zwischen Goldausbeute der Versuche 16 und 17 und dem Goldgehalt der Elektrode a_2 hervorgeht.

Die Tatsache, daß ein Teil des Goldes erst durch den Umweg über das Kupfer in das Quecksilber gelangt, bedingt ferner, daß die Versuche mit Wasserstoff, bei denen nach Tab. 8b sehr viel weniger Kupfer als bei der Verwendung von Kohlendioxyd in Lösung geht, in ihrer Ausbeute stark hinter der anfangs erkannten Proportionalität zurück zu bleiben scheinen. Die Analyse der Elektroden (b_2) ergibt dann die Hauptmenge des Goldes.

Daß bei den ersten Unterbrecherversuchen eine Proportionalität zwischen aufgewandter Energie und Goldausbeute verhältnismäßig exakt zum Ausdruck kam, können wir nach den jetzt gewonnenen Erkenntnissen nur dem Zusammenwirken mehrerer glücklicher Zufälle zuschreiben. Wir hatten die in dieser Reihe benutzten Elektroden schon bei einer Anzahl von Vorversuchen gebraucht, die analytisch nicht untersucht wurden. Die Oberfläche des Kupfers war also schon vor dem Beginn der eigentlichen Arbeiten mit Gold angereichert, das in Lösung gehende Kupfer ersetzte daher bereits bei den ersten Versuchen das an die Elektroden wandernde Gold und erhöhte die bei Verwendung neuer Elektroden anfänglich zu geringe Ausbeute auf den normalen Wert. Zweitens arbeiteten wir damals und noch heute, um zu starker Erwärmung des Apparates und der damit verbundenen Verschmutzung des Quecksilbers vorzubeugen, nicht mit sehr hohen Belastungen, bei denen — wie oben besprochen — die Anreicherung des Goldes an Kupfer besonders weitgehend eintritt. Immerhin wird der seinerzeit mitgeteilte Wert von 0,0004 mg auf die Amperestunde durch die neuen Befunde eine Korrektur erfahren müssen.

Wir sind auf diesen Teil der Untersuchungen besonders ausführlich eingegangen, weil uns hier mit aller wünschenswerten Sicherheit der Beweis gegeben zu sein scheint, daß bei den Unterbrecherversuchen das Gold nicht durch Fremdmetall eingeschleppt wird, sondern während des Betriebs entsteht.

9. Versuche mit einem anderen Gasunterbrecher.

Die auch von uns als unangenehm empfundene Tatsache, daß wir mit dem oben beschriebenen Unterbrecher an einen verhältnismäßig unübersichtlichen und analytisch etwas bedenklichen Apparat gebunden sind, legte den Versuch nahe, interrupte Entladungen auf andere Weise zu erzeugen. Wir verwandten bei den folgenden Versuchen die in Fig. 15 abgebildete Einrichtung.

Ein einseitig verschlossenes U-Rohr aus Glas wurde bis zu einer bestimmten Höhe mit Quecksilber gefüllt. Das abgesperrte Gasvolumen bestand aus Kohlendioxyd oder Wasserstoff. Durch das verschlossene Ende wurde ein Einschmelzdraht geführt, der mit einer Eisen- oder Wolframspitze verbunden war. Die Spitze berührte die Quecksilberoberfläche. Die Stromzuführung zum Quecksilber erfolgte durch den offenen Schenkel. Beim Schließen des Stromes wird durch Erwärmung des Zuleitungsdrahtes und damit des abgesperrten Gases das Quecksilber von der Kontaktspitze abgedrückt. Es entsteht ein Lichtbogen, der beim weiteren Zurückweichen des Quecksilbers erlischt. Das Spiel wiederholt sich periodisch. Die Unterbrechungszahl richtet sich nach der Dimensionierung des Apparates, in dem von uns verwendeten engen U-Rohr, das



Fig. 15. mit 40 g Quecksilber beschickt wurde, betrug sie etwa 300 in der Minute. Das Quecksilber wurde im allgemeinen als Kathode, bei den Versuchen 5 bis 7 als Anode geschaltet.

Tabelle 9.

Vers. Nr.	Volt	Abreißstromstärke	Stunden	Elektrode	Gas	Au 10^{-6} g	Bemerkungen
1	110	1,2	8	Fe	CO ₂	—	
2	110	1,2	6	Fe	CO ₂	—	
3	110	1,2	22	Fe	CO ₂	—	Selbstinduktion
4	110	6,5	1	Wo	H ₂	—	Wasserkühlung
5	110	6,2	1	Wo	H ₂	—	"
6	110	3,5	3	Wo	H ₂	Spur	Selbstinduktion
7	110	4,2	1	Fe	H ₂	—	
8	110	4,8	2	Fe	CO ₂	Spur	
9	220	2	20	Fe	H ₂	—	Selbstinduktion
10	220	4,5	3	Wo	H ₂	—	Wasserkühlung
11	40	11	4	Fe	CO ₂	—	
12	40	11	4	Fe	H ₂	Spur	Wechselstrom 50~ Wasserkühlung
13	18	20	2	Fe	H ₂	—	
14	18	22	2	Fe	CO ₂	—	
15	18	22	2	Wo	H ₂	—	

Die mit dem Apparat erzielten Ergebnisse sind negativ, die einige Male gefundenen Spuren von Gold reichen nicht aus, um den Beweis der Bildung von Gold in diesen Versuchen zu führen.

10. Versuche nach 9. in größerem Maßstabe.

Die Anordnung der folgenden Versuche ergibt sich aus der Fig. 16 und entspricht im übrigen vollkommen der der Versuche

unter 9. Wir wählten diese Form des Apparates, weil er wochenlang ununterbrochen arbeitete; wir gingen dabei von dem Gedanken aus, die gegenüber den oben beschriebenen Unterbrechern geringere Unterbrechungszahl von etwa 120 in der Minute durch lange Betriebsdauer auszugleichen.

Tabelle 10.

Vers. Nr.	Volt	Abreißstromstärke	Stunden	Elektrode	Gas	Au 10^{-6} g	Bemerkungen
1	110	7,5	16	Fe	H ₂	Spur	{ 2 Wochen ohne Unterbrechung in Betrieb
2	110	1—30	2	Wo	H ₂	—	
3	110	15,5	8	Wo	O ₂	Spur	
4	110	9,5	96	Wo	H ₂	—	
5	110	6,2	342	Wo	H ₂	—	

Das Ergebnis war das gleiche wie bei den Versuchen unter 9. Die beiden Serien beanspruchen deshalb besonderes Interesse, weil auch andere Experimentatoren derartige Versuche mit dem gleichen negativen Erfolg angestellt haben und aus diesem Grunde daran zweifeln, daß das in den Unterbrecherversuchen 8a und 8b gefundene Gold wirklich entstanden ist. Von den dafür bereits gegebenen Beweisen abgesehen, ist diese Folgerung schon darum nicht stichhaltig, weil die Entladungsbedingungen bei den zuletzt beschriebenen Einrichtungen weitgehend andere sind als im Turbinenunterbrecher. Wir werden auf diesen Punkt ausführlich zurückkommen, wenn wir weiter unten die Ergebnisse anderer Autoren besprechen.

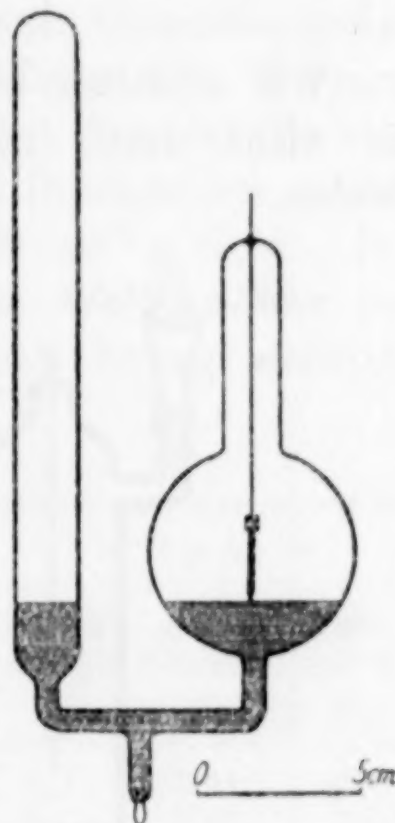


Fig. 16.

11. Versuche mit Funkenentladungen im gasförmigen Dielektrikum.

Als letzte Form der Entladung im gasförmigen Dielektrikum versuchten wir Funkenübergänge zwischen einer Eisenspitze und einer Quecksilberfläche. Das Gas, Kohlendioxyd, Wasserstoff oder Stickstoff wurde während des Versuchs in langsamem Strom durch den Apparat geleitet. Die mitgerissenen feinen Quecksilberteilchen hielt ein SCHOTT'sches Filter zurück, dessen Inhalt nach dem Ver-

such mit in die Analyse gegeben wurde. Die Einrichtung zeigt Fig. 17.

Das zur Verwendung gelangende weiche Eisen war goldfrei. Als Stromquellen dienten die in der 6. Versuchsanordnung beschriebenen.

Tabelle 11.

Ver- such Nr.	Stromquelle	Funken- länge mm	Gas	Stun- den	Au 10 ⁻⁶ g	Bemerkungen
1	Induktor	40	CO ₂	10	ca. 0,01	Kapaz. parallel 400 cm ²
2	"	10	H ₂	38	—	
3	"	40	H ₂	2	—	
4	Resonanz- transformator	20	H ₂	1	Spur	
5	"	25	CO ₂	3	0,25	
6	"	22	CO ₂	2	—	
7	"	8	CO ₂	5	Spur	

Wir erhielten nur einmal (Versuch 5) eine Goldausbeute, die wir nicht durch zufällige Verunreinigung erklären zu können glauben.

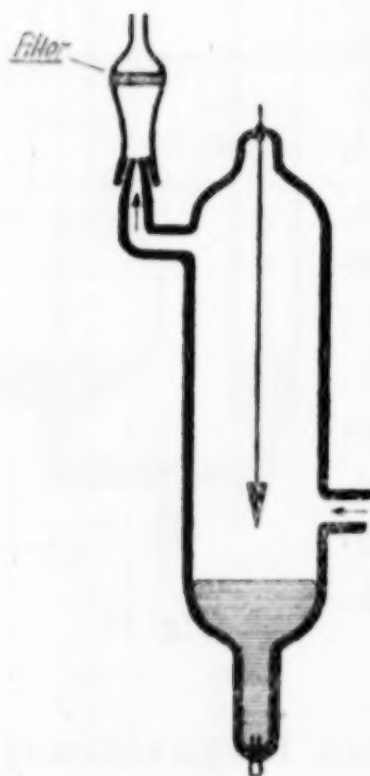


Fig. 17.

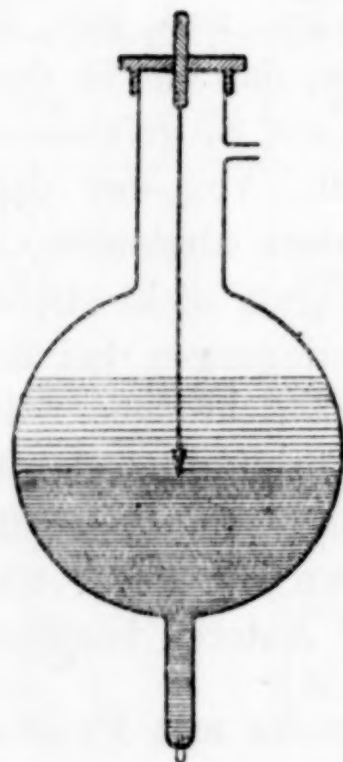


Fig. 18.

12. Versuche mit Lichtbögen in flüssigen Dielektriken.

Die Versuche mit den nunmehr zu beschreibenden Einrichtungen ähneln zum Teil denen, die NAGAOKA unabhängig von uns angestellt hat. Wir verwendeten flüssige Dielektrika zunächst nicht wie er in der Absicht, eine Entladung mit möglichst hohem Spannungsabfall

zu erzeugen, der, wie wir bei den Lampenversuchen gesehen hatten, für die Umwandlung zum mindesten nicht unbedingt notwendig war, sondern weil die Entladung im flüssigen Dielektrikum eine bequeme Möglichkeit bot, hohe Stromdichten in Anwendung zu bringen.

Wir versuchten daher zunächst, kontinuierliche Lichtbögen unter Wasser oder Paraffinöl zu erzeugen; der Spannungsabfall war in diesem Falle so groß, daß bei Anwendung der normalen Gleichstromspannung von 110 oder 220 Volt der Abstand der Pole höchstens $\frac{1}{10}$ mm betragen durfte. Bei den Versuchen 7 bis 11 benutzten wir Gleichstrom von 1200 Volt. Die zur Verfügung stehende Stromstärke betrug in diesen Fällen nur 1 bis 1,2 Amp., die erreichbare Bogenlänge bis $\frac{1}{2}$ mm. Die verwendete Einrichtung ist in Fig. 18 dargestellt.

Die Quecksilberoberfläche wurde mit dem Dielektrikum einige Zentimeter hoch überschichtet, der Abstand der Elektrode vom Quecksilber ließ sich durch ein Gewinde geringer Ganghöhe genau regeln. Als Kontaktkörper dienten Graphit, Eisen oder Wolfram, die vor den Versuchen analysiert wurden. Von dem zur Verwendung gelangenden weichen Rundeisen von 4 mm Durchmesser wurden 3 cm untersucht, dieses Stück enthielt $0,02 \cdot 10^{-6}$ g Gold. Die Graphitelektroden waren völlig goldfrei; beim Wolfram war der Ausfall der Analyse zweifelhaft, der Goldgehalt betrug vielleicht eine Spur.

Tabelle 12.

Ver- such Nr.	Volt	Amp.	Elek- trode	Flüssig- keit	Stun- den	10^{-6} g Au in		
						Haupt- menge Hg	groben Schlamm Hg	su- spend. Hg
1	20— 100	etwa 5	Graphit	Wasser	1	0,2	0,01	0,1
2	20— 80	„ 6	„	Paraffinöl	0,5	1	0,05	1,25
3	30— 70	„ 6	Eisen	Paraffinöl	2	0,4		0,1
4	20— 200	„ 30	Wolfram	Wasser	1	0,16	nicht unter- sucht	0,05
5	20— 150	„ 22	„	Paraffinöl	1	2,2	0,4	0,8
6	20— 210	„ 25	„	Wasser	1	0,05	Spur	0,1
7	20— 400	„ 1	Eisen	Paraffinöl	2	—	—	Spur
8	20—1000	„ 1	„	„	2	—	—	„
9	20— 650	„ 1	„	„	2	—	—	—
10	20— 850	„ 1	„	„	2	—	—	Spur
11	20—1200	„ 1	„	„	2	—	—	—

Zur Zündung wurde die Elektrode mit dem Quecksilber in Berührung gebracht und vorsichtig abgeschraubt. Die einsetzende

Entladung ähnelte einem Schmorkontakt und ging mehrere Minuten ununterbrochen vor sich. Dann machte das stark zerstäubende Quecksilber eine Nachregulierung notwendig. Die in der vorstehenden Tabelle angegebene Betriebsdauer konnte wegen der häufigen Unterbrechungen nur schätzungsweise ermittelt werden.

Die Hauptschwierigkeit der Versuche lag in der Analysenführung, besonders dann, wenn Paraffinöl als Dielektrikum angewandt wurde. In diesem Falle mußte das zerstäubte, mit dem Paraffinöl eine schwerflüssige Emulsion bildende Quecksilber durch Verdünnen der Paste mit Benzol und darauffolgendes Zentrifugieren nach Möglichkeit gesammelt werden. Der abgeschiedene Quecksilberschlamm wurde in Königswasser gelöst und sein Goldgehalt durch Reduktion in der üblichen Weise bestimmt. Wenn wie in einigen der folgenden Versuche das Quecksilber in leichtsiedenden Flüssigkeiten suspensiert war, wurden diese vorsichtig abdestilliert und mit dem Rückstand wie oben verfahren. Suspensionen in Wasser wurden durch Zusatz konzentrierter Salpetersäure gleich in Lösung gebracht. Die Einzelheiten des Arbeitsgangs, der bei den folgenden Versuchsanordnungen in sinngemäßer Abwandlung immer wiederkehrt, führen wir hier nicht an. Im allgemeinen setzten sich beim Verdünnen oder Stehenlassen des Dielektrikums die grob zerstäubten Anteile des Quecksilbers bereits ab und ließen sich durch Dekantieren der überstehenden Suspension gewinnen. Wir untersuchten daher meistens gesondert die unzerstäubt gebliebene Hauptmenge des Quecksilbers, den groben Schlamm und die höher dispersen Anteile.

Aus der Tab. 12 ist ersichtlich, daß die feinen, auch beim Verdünnen in Schwebe gebliebenen Quecksilberteilchen verhältnismäßig bei weitem das meiste Gold enthalten, eine Erscheinung, die wir bei allen Entladungen im flüssigen Dielektrikum wiederfanden und die auch von NAGAOKA in der gleichen Weise beschrieben worden ist.¹⁾ Wie weit dieser Umstand ganz besonders für die Bildung von Gold beweisend ist, werden wir weiter unten ausführen, im übrigen kann es nach dem negativen Ausfall der Quecksilber- und Metallanalysen vor dem Versuch nicht zweifelhaft sein, daß das Gold während des Betriebes entstanden ist.

Die gefundenen Goldmengen sind Mindestwerte, da nicht alles zerstäubte und besonders nicht das feinst verteilte Quecksilber, das offenbar den verhältnismäßig höchsten Goldgehalt besitzt, erfaßt

¹⁾ NAGAOKA, *Journ. Phys. et Rad.* 6 (1925), 209.

werden konnte. Desgleichen haben wir es unterlassen, nach den Versuchen die Elektroden zu analysieren, es erscheint durchaus möglich, daß durch ähnliche Vorgänge, die beim Turbinenunterbrecher zur Anreicherung des Goldes an den Kupferelektroden geführt haben, auch hier Gold der Analyse entzogen wurde. Die Versuche 1 bis 6 sind ausnahmslos positiv, die Versuche 7 bis 11, bei denen nur eine geringe Stromstärke in Anwendung gebracht werden konnte, ergaben kein oder nur Spuren von Gold, ein Ergebnis, das mit dem der Lampenversuche bestens in Einklang zu bringen ist.

13. Versuche mit einem Tauchunterbrecher.

In der folgenden Versuchsserie arbeiteten wir mit einem Unterbrecher, nicht etwa weil wir uns zur Zeit der Ausführung dieser Versuche schon von dem Unterbrecherprinzip als solchem einen besonderen Erfolg versprochen, sondern um die bei der vorigen Versuchsanordnung störende Unregelmäßigkeit im Betrieb zu beseitigen. Die Anordnung wird durch Fig. 19 schematisch veranschaulicht.

Ein Eisenstab, der an seinem unteren Ende mit der analysierten Elektrode verbunden war, tauchte in Quecksilber ein, das einige Zentimeter hoch mit einem flüssigen Dielektrikum überschichtet wurde. Der in der Richtung seiner vertikalen Ausdehnung bewegliche Stab war oben durch ein Solenoid geführt, das bei den Versuchen 1, 2, 7, 8 und 9 mit dem Unterbrecher hintereinander geschaltet war. Da bei dieser Schaltung die Stromstärke im Bogen nicht gemessen werden konnte, weil sie sich mit der Schnelligkeit der Unterbrechungen stark änderte, betrieben wir bei den übrigen Versuchen den Magneten gesondert mit einem interrupten Gleichstrom von etwa 150 Wechseln in der Minute. Das war nur die halbe Unterbrechungszahl, die bei der Hintereinanderschaltung als Eigenfrequenz des Apparates resultierte, wir konnten daher bei der letzten beschriebenen Schaltung sicher sein, daß die bei der Bildung des Lichtbogens vorhandene Stromstärke mit der meßbaren Kurzschlußstromstärke identisch war.

Als Flüssigkeit verwandten wir Paraffinöl oder Wasser, in einem Versuch mit geringer Belastung Äther. Eisen und Wolfram

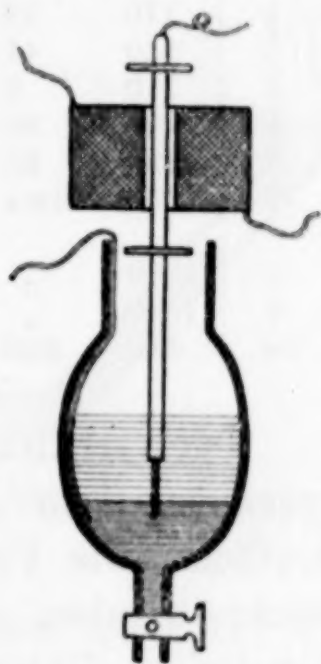


Fig. 19.

stammten aus dem bei der vorigen Versuchsanordnung benutzten Material. Für zwei Versuche benutzten wir Kupfer, von dem eine beträchtliche Menge während des Betriebes zerstäubt wurde. Sein Goldgehalt war etwa 10^{-8} g in 10 g, in die Analyse gelangte bei Versuch 5 etwa diese Menge, bei Versuch 7 wenig über 1 g. Die Analysenführung entsprach der oben geschilderten, wir nahmen jedoch eine Trennung innerhalb der zerstäubten Anteile in dieser Serie nicht vor.

Tabelle 13.

Ver- such Nr.	Volt	Abreiß- strom- stärke	Flüssig- keit	Elektrode	Stun- den	10^{-6} g Au in Hauptmenge	10^{-6} g Au im zerstäubten Anteil
1	110	25	Paraffinöl	Eisen	8	0,3	0,1
2	110	12	Wasser	"	22	0,03	0,6
3	110	44	"	Wolfram	6	0,9	1,5
4	110	8	Äther	"	2	—	—
5	220	20	Wasser	Kupfer	32	1,2	0,1
6	220	30	Paraffinöl	Eisen	5	0,02	0,05
7	1200	etwa 1	Wasser	Kupfer	3	0,05	mit in der Hauptmenge
8	1200	" 1	Paraffinöl	Eisen	3	Spur	Spur
9	1200	" 1	Wasser	"	3	"	"
10	4~	250	"	Wolfram	10	—	"

Der verhältnismäßig hohe Goldgehalt des Quecksilberschlammes gegenüber dem der Hauptmenge ist auch bei diesen Versuchen deutlich. Die Versuche mit hoher Spannung und geringer Stromstärke ergaben wiederum nur geringe Ausbeuten. Das negative Ergebnis im Versuch 10, das trotz der angewandten hohen Stromstärke erzielt wurde, führen wir darauf zurück, daß die angelegte Wechselspannung von 4 Volt die Bildung eines regulären Abreißbogens nicht möglich machte. In der Tat wurde bei diesem Versuch fast kein Quecksilber zerstäubt und auch die Wolframspitze nicht korrodiert.

14. Funkenentladungen im flüssigen Dielektrikum.

Die nunmehr zu beschreibenden Versuche entsprechen ganz denen NAGAOKA's. Wir sind etwa gleichzeitig mit ihm zu dieser Anordnung gekommen, um bei Entladungen kondensierter Funken zwischen zwei Polen, von denen wenigstens einer Quecksilber ist, hohe Spannungen in Verbindung mit verhältnismäßig beträchtlichen Stromstärken anwenden zu können. Als Stromquellen benutzten wir

den Resonanztransformator und den kleinen Induktor, die beide unter 6. beschrieben sind. Neu angewandt wurde ein großer Induktor mit besonders starker Sekundärwicklung für hohe Stromstärken. Sein Betrieb erfolgte durch einen WEHNELT - Unterbrecher, meistens ohne jeden Vorschaltwiderstand. Die Aufnahme betrug in diesem Falle 110 Volt und 35 bis 40 Amp., also über 4 Kilowatt. Die Schlagweite in Luft war 40 cm. Der kleine Induktor arbeitete bei den Versuchen 5 bis 11 ohne Kapazität, bei den übrigen lagen 400 cm² parallel, bei den Versuchen mit dem großen Induktor 1600 cm². Die Form der verwendeten Apparate war verschieden und richtete sich nach der Heftigkeit der Entladungen. Fig. 20 zeigt einen Apparat mit Rückflußkühler für die Verwendung leicht siedender Flüssigkeiten.

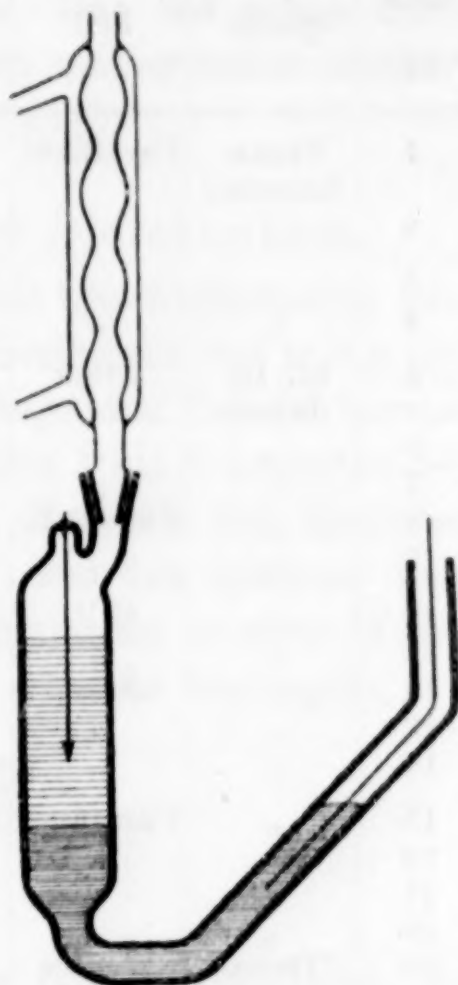


Fig. 20.

Es erübrigt sich auf Einzelheiten der Anordnung einzugehen, die ebenso wie die Schwierigkeit in der Durchführung dieser Versuche von NAGAOKA und anderen Autoren beschrieben worden sind.

Das Quecksilber wurde, wie bei den Versuchen unter 12, im allgemeinen in drei Teilen analysiert, in einer Reihe von Fällen wurde das grob zerstäubte Quecksilber mit der Hauptmenge vereinigt, da sich zeigte, daß hier prozentual kaum mehr Gold vorhanden war als in der Masse des nicht in die Funkenbahn gelangten Quecksilbers. Dagegen zeigte sich innerhalb der ganzen Versuchsreihe besonders deutlich, daß das hochdisperse Quecksilber das Gold in verhältnismäßig sehr hoher Konzentration enthält. Wir bestimmten z. B. bei dem Versuch 5 die Menge des feinsten Schlammes zu etwa 20 mg, der Goldgehalt betrug $\frac{1}{1000}$ mg. Die Konzentration von 1 : 20000 gehört zu den höchsten bisher erreichten, sie entspricht ungefähr der Anreicherung des Goldes an der Oberfläche der Kupferelektroden, die im Turbinenunterbrecher verwendet wurden (vgl. Tab. 8c), sowie dem Gehalt der Quecksilbertröpfchen am Kathodenniveau im Versuch Nr. 3 der Tab. 2.

Tabelle 14.

Ver- such Nr.	Strom- quelle	Flüssig- keit	Elek- troden	Abstand der Elek- troden mm	Stun- den	10 ⁻⁶ g Au in		
						Haupt- menge Hg	zer- stäubtem Hg grob	suspen- diertem Hg
1	Trans- formator	Paraffinöl	Eisen	5	2	0,1	0,004	0,05
2	"	"	"	5	1	Spur	—	Spur
3	"	"	Wolfram	5	3	nicht analysiert		0,01
4	"	"	"	5	5	0,1	0,01	0,33
5	kl. In- duktor	Äther	Eisen	20	1	0,02		1,0
6	"	"	"	20	1	Spuren		0,01
7	"	"	"	12	1	0,005		0,02
8	"	Petroläth.	"	15	6	0,15		0,4
9	"	"	"	22	18	0,033	0,005	0,02
10	"	CCl ₄	"	18	2	—		Spur
11	"	"	"	15	1,5	—	—	"
12	"	Äther	"	4	0,2	—	—	—
13	"	"	"	5	6	Spur	Spur	0,6
14	"	"	"	3	20	"	0,01	0,01
15	"	Paraffinöl	"	3	4	0,8		1,4
16	"	"	"	6	8	Spur		Spur
17	"	"	"	6	8	0,03		0,03
18	"	"	"	3	6	0,2		0,1
19	Trans- formator	Wasser	Wolfram	5	4	—	—	—
20	"	"	"	5	4	—	—	—
21	"	"	Eisen	5	4	nicht analysiert		0,067
22	"	CCl ₄	"	5	4	—	—	Spur
23	"	Benzin	"	5	12	0,08	Spur	0,12
24	gr. In- duktor	Paraffinöl	Wolfram	45	0,3	Spur	"	Spur
25	"	"	"	45	1	0,1	0,01	0,55
26	"	"	"	45	0,2	Spur	—	—
27	"	"	"	45	0,5	0,5	Spur	0,05
28	"	"	"	35	1	0,02	"	0,8

Selbstverständlich wurden die bei diesen Dielektrikumsversuchen benutzten Elektroden vor Gebrauch sorgfältig analysiert, das Eisen entstammte einem größeren Vorrat, der schon bei den vorstehend angeführten Versuchen das fast goldfreie Elektrodenmaterial geliefert hatte. Da wir zur Zeit der Durchführung dieser Versuche die Anreicherung des Goldes an den Elektroden noch nicht kannten, versäumten wir auch hier die Analyse derselben nach der Entladung. Die Schwierigkeit, die feinsten Anteile des Quecksilbers aus dem Dielektrikum zu gewinnen und der Analyse zuzuführen, schafft eine weitere Unsicherheit. Sicherlich sind die entstandenen Goldmengen

oft sehr viel höher gewesen als die von uns gefundenen. Wir glauben aber, daß auch unter Berücksichtigung der angeführten Umstände die Ergebnisse der Versuche in flüssigen Dielektriken nicht völlig regelmäßig ausgefallen wären. Das hat schon darin seinen Grund, daß die Versuchsbedingungen einigermaßen unübersichtlich und kaum völlig zu reproduzieren sind.

15. Funkenentladungen im festen Dielektrikum.

Um eine Funkenentladung zwischen zwei Quecksilberpolen ausführen zu können, betteten wir zwei Quecksilbertropfen von je 3 g Gewicht in einem Abstand, der aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht, in Hartparaffin ein. Bei den Versuchen 1 bis 4 benutzen wir einen Paraffinblock mit zwei Ausbohrungen, die nach dem Einfüllen des Quecksilbers wieder vergossen wurden. Bei den späteren Versuchen verwandten wir ein starkwandiges Quarzrohr in einer Weise, die aus der untenstehenden Figur 21 ohne weiteres hervorgeht.



Fig. 21.

Diese Anordnungen blieben nur kurze Zeit betriebsfähig, da durch die Entladungen sehr bald ein feiner Kanal in die trennende Paraffinschicht geschlagen wurde und Kurzschluß eintrat. Wir konnten daher, wenn überhaupt, nur geringe Goldmengen erwarten und suchten, um das Ergebnis nicht zu verfälschen, nach völlig goldfreien Stromzuführungen, die wir in feinem Wolframdraht fanden. Als Stromquellen dienten der Resonanztransformator und der große Induktor, dem bei den Versuchen eine Kapazität von 800 cm² parallel geschaltet wurde.

Tabelle 15.

Versuch Nr.	Stromquelle	Abstand der Pole mm	Betriebs- dauer	10 ⁻⁶ g Au in Haupt- menge	Zerstäubtes Hg	
					mg	10 ⁻⁶ g Au
1	Induktor	8	20 Sek.	—	nicht best.	Spur
2	"	2	5 "	—	etwa 10	—
3	Transformator	1,5	3 "	—	" 20	0,001
4	"	1,5	5 "	—	nicht best.	—
5	Induktor	16	30 "	—	"	—
6	"	3	10 "	—	"	Spur
7	Transformator	2	10 "	Spur	etwa 30	0,002
8	"	2	3 "	—	" 10	—

Bei der Analyse ergab sich, daß die Hauptmenge des Quecksilbers in allen Fällen goldfrei war. Die Menge des entlang der Funkenbahn zerstäubten, am Paraffin klebenden Quecksilbers wurde in einigen Fällen gewichtsanalytisch bestimmt, sie betrug wenige Tausendstel der Hauptmenge und enthielt sehr geringe, aber deutlich nachweisbare Goldspuren. Der Ausfall der Versuche entsprach also unseren Erwartungen.

16. Leitungsversuche.

Die letzten nunmehr zu beschreibenden Versuche unternahmen wir auf Anregung der Herren DUHME und LOTZ, die gefunden zu haben glaubten, daß beim Durchleiten starker Ströme durch Quecksilber Gold entsteht. Wir arbeiteten zuerst in einem Block aus weichem, fast goldfreiem Schmiedeeisen, der oben einen 3 cm tiefen, mehrere Kubikzentimeter Quecksilber fassenden Hohlraum besaß.

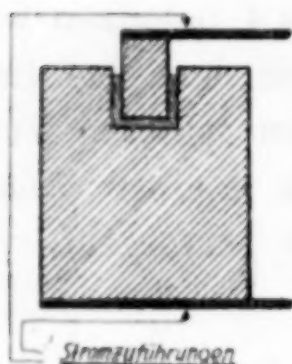


Fig. 22.

In das Quecksilber tauchte ein Eisenstab von 12 mm Durchmesser aus gleichem Material ein. In einigen Fällen wurde, um den Spannungsabfall an der Kontaktstelle zu erhöhen, angelassener Stahl oder, um die gegenteilige Wirkung zu erzielen, amalgamiertes Kupfer verwendet. Zu den Versuchen 1 bis 7 diente Gleichstrom, zu den letzten Wechselstrom. Die dicht über den Kontaktstellen gemessene Spannung betrug Bruchteile eines Millivolt bis wenige Millivolt.

Tabelle 16.

Versuch Nr.	Amp.	Elektrode	Stunden	Au 10^{-6} g	Bemerkungen
1	36,5	Eisen	4	—	einige Sek. entstand Lichtbogen.
2	50	ang. Stahl	4	—	
3	82	ang. Stahl	4	0,01	
4	78	amalg. Cu	3	Spur	
5	67	Eisen	4	—	Mehrere Elektroden unt. Strom eingetaucht u. herausgezogen.
6	80	Eisen	5	—	
7	130	amalg. Cu	5	—	
8	480	ang. Stahl	3	—	
9	460	ang. Stahl	4	Spur	
10	900	"	5	0,002	
11	720	"	5	—	

Wir fanden bei den Versuchen nur Gold, wenn angelassener Stahl, also ein schlechter Kontakt, zur Verwendung kam. Wir

können nicht entscheiden, ob das hier vorhandene geringe Potentialgefälle genügte, oder die Goldbildung nur bewirkt wurde, wenn bei Erschütterungen des Apparates ein Schmoren an der Kontaktstelle, wie wir es mehreremals beobachteten, eintrat.

17. Ähnliche Versuche in einer langen Quecksilbersäule.

Wenn entgegen dem Vorstehenden die Goldbildung nicht nur an der Kontaktstelle, sondern gleichmäßig im Innern des Quecksilbers stattfindet, mußte sich die Goldausbeute erhöhen lassen,

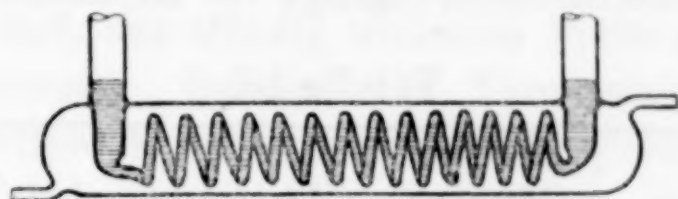


Fig. 23.

wenn die Strombahn im Quecksilber verlängert wurde. Die Ausführung des Versuchs ergibt sich aus Fig. 23.

Ein Glasrohr von 5 mm l. W. und 2 m Länge wurde spiralförmig aufgewickelt und in einem Kühlmantel untergebracht. Die Spirale wurde mit reinstem Quecksilber gefüllt, die Stromzuführung erfolgte beiderseits durch blanken, goldfreien Stahldraht.

Tabelle 17.

Versuch Nr.	Amp.	Stunden	Au 10^{-6} g	Bemerkungen
1	32	3	—	Strom häufig unterbrochen
2	55	14	—	
3	48	24	—	
4	65	16	—	
5	66	5	—	

Es wurde in keinem Versuch Gold gefunden, das Ergebnis beweist, daß eine Goldbildung durch Leitung nicht erfolgt.

18. Leitungsversuche mit vielen Kontaktstellen.

Wenn die Goldfunde bei den Versuchen unter 16. auf der Bildung von Gold an schlechten Kontaktstellen beruhten, mußte sich eine Erhöhung der Ausbeute durch Hintereinanderschaltung einer Anzahl von gleichen oder ähnlichen Elementen, wie sie damals benutzt wurden, erzielen lassen. Die Ausführung zeigt Fig. 24.

22 Stahlteller wurden in der Mitte mit einer Vertiefung versehen, in die je 1 cm³ Quecksilber gefüllt wurde. Die Teller wurden übereinander gesetzt und durch kleine Hartgummiplatten voneinander



Fig. 24.

isoliert. Die polierten Ausbeulungen wurden leicht angelassen. Die Stromzuführung erfolgte an den äußeren Tellern. Der Apparat wurde während des Stromdurchgangs vor Erschütterungen geschützt.

Tabelle 18.

Versuch Nr.	Amp.	Stunden	Au 10 ⁻⁶ g	Bemerkungen
1	42	2	Spur	} Eisen in der Analyse
2	38	5	"	
3	40	5	"	

Bei den Versuchen wurden nur Spuren von Gold gefunden, deren Herkunft aus der großen Menge des verwendeten Stahls durchaus wahrscheinlich ist. Es erscheint nach diesem Ergebnis nicht als ausgeschlossen, daß auch die bei der Versuchsanordnung 16 erhaltenen kleinen Goldmengen durch Verunreinigung zu erklären sind, wenn aber eine Bildung stattgefunden hat, so ist diese jedenfalls den mehrmals beobachteten kleinen Lichtbögen zuzuschreiben.

Die Durchführung sämtlicher im vorstehenden beschriebenen Versuche ist, von den Voranalysen angefangen, bis zur Sicherstellung des Ergebnisses allein von uns und in unseren Arbeitsräumen erfolgt. Wir haben daneben eine größere Reihe von analytischen Untersuchungen an Quecksilber zum Teil unbekannter Herkunft ausgeführt, das in irgendwelchen Apparaten elektrischen Entladungen ausgesetzt war.

Die Zusammenstellung der 200 exakten Versuche ergibt ein zunächst befremdendes Resultat: Die weitaus größte Zahl ist negativ verlaufen oder es haben sich nur Goldmengen gefunden, die so klein sind, daß ihr zufälliges Eindringen befürchtet werden kann. Die negativen Ergebnisse verteilen sich aber nicht regellos über das gesamte Versuchsmaterial, sondern finden sich zum größten Teil

bei bestimmten Anordnungen, während anders geartete Versuche ausschließlich oder überwiegend positiv verliefen. Wir beobachten eine Abhängigkeit der Ergebnisse von den Bedingungen, die in nicht zu verkennender Weise für den engen Zusammenhang zwischen der Art der elektrischen Entladung und dem Auftreten von Gold spricht. Nichts berechtigt uns aber anzunehmen, daß die Bildung von Gold aus Quecksilber bei elektrischen Beeindruckungen beliebiger Art stattfinden müsse. Für den Beweis der Umwandlung würde ein dauerndes Auftreten von Gold unabhängig von den Bedingungen des Experiments erschwerend sein, da in diesem Falle die Vermutung naheliegen muß, das ständig wirksame Fehlerquellen das Gold von außen einbringen. Gelegentliche Verunreinigungen dagegen würden eine regellose Verteilung der positiven Befunde unter den negativen zur Folge haben. Die Tatsache indes, daß mit gleicher analytischer Sorgfalt und mit gleichen Materialien angestellte Versuche in einwandfreier Abhängigkeit von den Entladungsbedingungen verlaufen, bildet den wichtigsten Beweis für die Elementumwandlung und kann in keinem anderen Sinne gedeutet werden. Für die beweisende Kraft dieses Umstandes ist es gleichgültig, daß die eigentlich wirksamen Bedingungen ihrem Wesen nach noch nicht erkannt sind, da wir über Versuchsanordnungen verfügen, in denen sie häufig oder regelmäßig auftreten.

Versuche anderer Autoren.

Um einen Überblick über die Versuche anderer Autoren zu ermöglichen, wollen wir sie, nach apparativen Einrichtungen gruppiert, ihrem Ergebnis nach tabellarisch zusammenstellen. Diese Zusammenstellung erfolgt zunächst rein schematisch, ganz unabhängig von der Deutung, die die Versuche durch die verschiedenen Autoren erfahren haben, und allein mit Rücksicht auf das gefundene bzw. nicht gefundene Gold. Wir bezeichnen hierbei mit einem Pluszeichen alle Versuchsreihen, bei denen nach der elektrischen Beeinflussung häufig Gold im Quecksilber festgestellt wurde und die gefundenen Mengen gelegentlich das Tausendstel Milligramm überschritten. Mit einem Minuszeichen sind die Versuchsreihen versehen, bei denen in den meisten Fällen kein Gold oder sonst nur Spuren von Gold auftraten. Mit einem Fragezeichen kennzeichnen wir schließlich diejenigen Versuchsanordnungen, bei denen sich hin und wieder

kleine Goldmengen zwischen einer größeren Anzahl negativer Ergebnisse zeigten. Wir zitieren nur die Autoren, die größere Reihen von Versuchen genügend genau beschrieben haben und über deren analytische Methoden ihre Veröffentlichungen ebenfalls Aufschluß geben. Demgemäß fanden die Arbeiten von MIETHE-STAMMREICH¹⁾, DUHME-LOTZ²⁾, HABER-JAENICKE-MATTHIAS³⁾, TIEDE-SCHLEEDE-GOLDSCHMIDT⁴⁾, RIESENFELD-HAASE⁵⁾, GARRETT⁶⁾ und NAGAOKA⁷⁾ Berücksichtigung. Die eingeklammerten arabischen Zahlen bezeichnen die Nummern der Versuchsanordnungen bei den einzelnen Autoren.⁸⁾

Aus der Tabelle 19 geht als wichtigste Tatsache hervor, daß mit überraschender Regelmäßigkeit bei fast sämtlichen Autoren dort positive Befunde zu verzeichnen sind, wo auch wir solche feststellen konnten und daß in völliger Übereinstimmung mit uns das gleiche von den negativen Ergebnissen gilt.

Zu a) Unsere erste Versuchsanordnung — Lichtbögen unter Atmosphärendruck — wurde von DUHME und TIEDE nachgearbeitet. TIEDE hat vier Versuche mit gering belasteten kleinen JAENICKE-Lampen angestellt und in keinem Fall Gold gefunden, ein Ergebnis, das bei der von uns oft betonten Regellosigkeit im Ausfall dieser Versuche (vgl. Tab. 1) nicht verwunderlich ist. Die Ergebnisse mit höher belasteten Lichtbögen sind, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, sicherer zu reproduzieren und wir haben seinerzeit daher nur eine Versuchsanordnung unter Verwendung hoher Stromstärken beschrieben. TIEDE hat es vorgezogen, mit der kleinen Lampe zu arbeiten. Die Lichtbögenversuche DUHMES, die den von uns mit Erfolg verwendeten Anordnungen mehr entsprechen, haben häufig positive Ergebnisse in beträchtlicher Größenordnung gezeitigt. Ein

¹⁾ Die folgenden Angaben sind der vorliegenden Arbeit entnommen.

²⁾ *Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konz.* 5, 1. H. (1926), 128; *Naturw.* 14 (1926), 165, 883; *Ber.* 59 (1926), 1649.

³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 153 (1926), 153; *Naturw.* 12 (1924), 635; 14 (1926), 405; *Ber.* 59 (1926), 1641.

⁴⁾ *Ber.* 59 (1926), 1629; *Naturw.* 14 (1925), 745.

⁵⁾ *Ber.* 59 (1926), 1625; 58 (1925), 2828; *Naturw.* 14 (1925), 744.

⁶⁾ *Proc. Royal Soc. A.* 112 (1926), 391.

⁷⁾ *Journ. de phys. et le Radium* 6 (1925), 209; *Rev. gén. d. Sciences pures et appl.* 26 (1925), 59; *Naturw.* 13 (1925), 684; 14 (1926), 85; *Nature* 116 (1925), 95.

⁸⁾ Die Angaben beziehen sich, soweit nicht anders bemerkt, stets auf die in den obigen Fußnoten erstaufgeführten Arbeiten.

Teil dieser Versuche ist in der erwähnten Arbeit als „Vorversuche“ rubriziert. Wir werden auf diese Maßnahme später noch einzugehen haben.

Tabelle 19.

	Versuche	MIEHE, STAMMREICH	DUHME, LOTZ	HABER, JAENICKE, MATTHIAS	TIEDE, SCHLEEDE, GOLD- SCHMIDT	GARRETT	RIESENFELD, HAASE	NAGAOKA
a)	Lichtbögen unter Atmo- sphärendruck	+	+		-			
		(1-4)	(1)		(1)			
b)	Vakuumlichtbögen	-	-		-			
		(5)	(2)					
c)	Unterbrochene oder mit wechselnd. Belastung betriebene Vakuum- lichtbögen		?	?				
			(3-5, 7, 10)	(6)				
d)	Unterbrochene Licht- bögen im Fremdgas (Unterbrecher)	-	-		-	-		
		(9, 10)	(7)		(6)	(B)		
e)	Turbinen-Gasunter- brecher	+	+		+		+	
		(8)	(6)		(4)			
f)	Kontinuierliche oder unterbrochene Licht- bögen in Flüssig- keiten	+	?					
		(12, 13)	(7)					
g)	Hochspannungsentla- dungen im Hg-Dampf von geringem Druck	-	-	?	-			
		(6)	(8, 9)	(5)	(Fig. 2)			
h)	Desgleichen bei Atmo- sphärendruck	-		?	-			
		(7)		(3)	(Fig. 3, 4)			
i)	Funkenentladungen im gasförmigen Dielek- trikum	?				-		+
		(11)				(A 3)		
k)	Funkenentladungen im flüssigen Dielektri- kum	+	?	?	?	-		
		(14)	(12)	(1)	(2, 3)	(A 1, 2)		
l)	Wenige Funken zwi- schen zwei Hg-Polen	?	?	-				
		(15)	(13, 14)	(2)				
m)	Leistungsversuche	-	-					
		(16-18)	(15, 16)		-			
n)	Leistungsversuche mit schlechten Kontakt- stellen	?	?					
		(16)	(15)					
o)	Glühkathodenversuche		+	+				
			(11)	(4)				

Zu b) DUHME, TIEDE und wir haben bei Versuchen mit Vakuumlichtbögen in keinem Falle Gold gefunden.

Zu c) Unsere Versuche mit dem Turbinenunterbrecher haben HABER veranlaßt, eine Nachprüfung der Ergebnisse mit einer abgeänderten Apparatur vorzunehmen. Er hat mit einer Vakuum-quecksilberlampe mit konstantem Polabstand gearbeitet. Dem vorgeschalteten großen Widerstand parallel lag ein Turbinenunterbrecher, so daß den stationären ein interrupter Gleichstrom überlagert und in die Lampe geschickt wurde. Der Periodenzahl des Unterbrechers entsprechend wird der vor der Lampe liegende Widerstand ein- und ausgeschaltet, so daß lediglich die Stromstärke zwischen zwei Grenzwerten variiert wird. Wir haben im Anschluß an unsere Lampenversuche oben ausgeführt (vgl. S. 195), daß beim Ausschalten von Widerstand primär die Stromstärke wächst, die erzeugte größere Dampfmenge läßt dann bei geschlossenen Lampen mit konstanter Bogenlänge allmählich den Innendruck, bei JAENICKE-Lampen die Bogenlänge wachsen, bis das Temperaturgleichgewicht wieder erreicht ist. Die Gesamtspannung erhöht sich im ersten Falle durch den größeren Spannungsabfall auf die Längeneinheit, im zweiten Falle durch die Verlängerung des Bogens. Der Vorgang erfordert mehrere Minuten Zeit, da er sekundärer Natur ist und das vermittelnde „Relais“, der Dampfdruck, sehr träge arbeitet. Die Spannungsvariation tritt nicht ein, wenn die einzelnen Stromstöße so schnell aufeinander folgen, daß die Temperaturverhältnisse und damit Kondensation und Verdampfung keine Änderungen erfahren. Beim HABER'schen Versuch resultiert ein Mittelwert des Dampfdrucks und eine völlig konstante Spannung an den Enden des Lichtbogens sowohl bei der beschriebenen Schaltung als auch beim gleichfalls versuchten Betrieb der Lampe allein mit interruptem Gleichstrom. Die elektrischen Vorgänge in der Lampe haben mit denen im Turbinenunterbrecher nichts gemein. Eine Bildung von Gold kann nach den oben besprochenen Ergebnissen mit schwach belasteten Lichtbögen unter geringem Druck kaum erwartet werden. HABER fand kleine Goldmengen, ebenso DUHME, der den Versuch auch angestellt hat, jedoch nicht in der Absicht, die Entladungsbedingungen des Unterbrechers mit dieser Anordnung zu realisieren. HABER bezeichnet „das Versuchsergebnis unter diesen Umständen als ein den Angaben von MIETHE und STAMMREICH völlig entgegengesetztes und negatives“, die obigen Ausführungen beweisen das Gegenteil.

Zu d) Die nunmehr zu besprechenden interrupten Lichtbögen im Fremdgas ähneln in ihrer Entladungsform eher dem Turbinen-

unterbrecher. Sie sind von DUHME, TIEDE, GARRETT und auch von uns in der Absicht versucht worden, den Turbinenunterbrecher durch eine übersichtlichere Anordnung zu ersetzen. Über die Gründe der überall gleichmäßig negativen Ergebnisse können wir nur Vermutungen äußern. Alle verwendeten Apparate unterscheiden sich zunächst durch eine sehr viel geringere Unterbrechungszahl vom Turbinenunterbrecher. Durch diesen Punkt werden nicht nur quantitative, sondern auch prinzipielle Unterschiede in der Entladungsform bedingt, denn die Dauer einer Periode, und ganz besonders die Plötzlichkeit, mit der der Bogen abreißt, hat den größten Einfluß auf das Strombild. Bei schnellen Abstandsänderungen der Pole erfolgt ein abruptes Löschen des Lichtbogens auch dann, wenn eine genügende Stromstärke seine Unterhaltung ermöglicht. Der Grund des Abreißen liegt wahrscheinlich in einem sehr starken lokalen Anwachsen des Drucks im Bogen. Der Druckausgleich mit dem umgebenden Fremdgas erfolgt langsamer als die Bildung neuen Dampfes; die Folge ist eine plötzliche, sehr starke Zunahme des Spannungsabfalls, so daß die vorhandene Spannung nicht mehr ausreicht, den Bogen zu unterhalten. In der Tat zeigt sich, daß beim Turbinenunterbrecher, wo die geschilderten Verhältnisse vorliegen, ein Lichtbogen mit 110 Volt Spannung an den Enden nur Bruchteile eines Millimeter lang wird, ganz besonders ist dies beim Betrieb mit hohen Stromstärken, die im Augenblick der Entstehung des Bogens große Dampfmen gen erzeugen, der Fall. Der Apparat gestattet uns daher wie kein anderer, die elektrische Energie in sehr kurzen, aber sich regelmäßig wiederholenden Entladungen zu konzentrieren. Die Bedeutung dieser Möglichkeit für die Umwandlung erhellt ohne weiteres aus dem Ausfall der Lampenversuche und der Entladungen im flüssigen Dielektrikum.

Mit den beschriebenen Tatsachen hängt das Auftreten von Überspannungen, die unter Umständen das Vielfache der Originalspannung betragen, eng zusammen; vielleicht werden auch durch sie Bedingungen, die der Umwandlung günstig sind, geschaffen.

Jedenfalls unterscheiden sich sämtliche verwendete „Ersatz“-apparate in allen Faktoren, die von der Unterbrechungszahl und -Zeit beeinflußt werden, prinzipiell vom Turbinenunterbrecher, und es ist daher nicht möglich, diese Abweichung einfach durch längere Betriebsdauer auszugleichen. Eine Erhöhung der Unterbrechungszahl erfordert aber stets eine mechanische Steuerung im Apparat und führt immer zu Ausführungsformen, die dem Turbinenunterbrecher nahe-

kommen. Nachdem es uns gelungen ist, für die Exaktheit der Versuche, die in diesem Apparat angestellt wurden, neue Belege zu geben (vgl. S. 206 u. f.), haben wir keinen Anlaß gesehen, Umkonstruktionen vorzunehmen.

Zu e) Versuche mit dem Turbinenunterbrecher ergaben bei allen Ausführenden positive Resultate. Lediglich DUHME berichtete über eine größere Anzahl negativ verlaufener Versuche mit dem Apparat und kennzeichnet den größten Teil der positiv verlaufenen Versuche als „Vorversuche“. TIEDE fand in 5 Versuchen stets Gold, bei den Versuchen Nr. 3 und 4 Mengen, die, auf die angewandte Energie bezogen, nahe an unsere Werte herankommen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß TIEDE mit einem einpoligen Unterbrecher gearbeitet hat, der bei jedem Umgang einen Lichtbogen erzeugt, während wir einen zweipoligen Apparat benutzten, der bei jeder Umdrehung zweimal zwei in Hintereinanderschaltung brennende Bögen liefert, berechnet sich die von TIEDE bei diesen Versuchen unter Zugrundelegung unserer Proportionalität zu erwartende Menge auf etwa $6 \cdot 10^{-6}$ g Gold. TIEDE findet $4 \cdot 10^{-6}$ g. Bei seinen übrigen Versuchen tritt die Verringerung der Ausbeute mit der kleineren aufgewandten Energie bzw. Unterbrechungszahl deutlich hervor, allerdings nicht in proportionaler Weise, für welchen Umstand neben den oben mitgeteilten Vorgängen an den Kupferelektroden vielleicht die Tatsache eine Erklärung liefert, daß TIEDE ständig mit verschiedenen Unterbrechungszahlen (400 bis 4000 pro Min.) gearbeitet hat, was nach den Ausführungen unter d) nicht ohne Einfluß auf das Ergebnis sein kann. Die von ihm gegebene Deutung der Befunde aus dem Goldgehalt des Elektrodenkupfers werden wir unten erörtern.

Schließlich hat RIESENFELD einige Versuche mit dem Turbinengasunterbrecher ausgeführt. Er hat unter Zugrundelegung des von uns angegebenen Proportionalitätsverhältnisses den Apparat so lange in Betrieb gehalten, daß er mit einer Ausbeute von 0,4 mg rechnen konnte. Diese 0,4 mg fanden sich beim ersten Versuch tatsächlich, während bei den folgenden Versuchen nur der zehnte Teil oder noch weniger festgestellt wurde. Auch Blindversuche, sagt RIESENFELD, seien positiv ausgefallen.

Zu f). Mit kontinuierlichen oder unterbrochenen Lichtbögen in Flüssigkeiten haben nur wir gearbeitet und überwiegend positive Ergebnisse erhalten. DUHME führt eine kleine Anzahl von Versuchen mit Abreißfunken zwischen Wolframspitze und Quecksilber

unter Wasser an, bei denen er einmal ein deutlich positives Ergebnis erhielt. Unter Berücksichtigung der geringen Stromstärke entspricht die erhaltene Goldmenge ganz dem Ergebnis unserer Versuche. Versuche mit höheren Stromstärken und verschiedenen Flüssigkeiten werden von DUHME zwar ausdrücklich erwähnt, ihr Ergebnis verschweigt er aber. Diese Versuche hätten unserer Erfahrung nach ein positives Ergebnis haben müssen; es ist bedauerlich, daß sie in der Tabelle keine Aufnahme gefunden haben.

Zu g). Hochspannungsentladungen zwischen Quecksilberpolen im Vakuum wurde von DUHME, HABER, TIEDE und uns in wesentlich gleicher Weise ausgeführt und ergaben überall negative Resultate. Nur HABER fand in einem dieser Versuche nach mehreren Stunden eine kleine Goldmenge, die sich bei fortgesetztem Betrieb nicht vergrößerte.

Zu h). Ähnliche Versuche im Quecksilberdampf von Atmosphärendruck verliefen mit dem gleichen Ergebnis.

Zu i). Funkenentladungen im gasförmigen Dielektrikum wurden von GARRETT mit negativem Erfolg versucht. Wir haben bei diesen Versuchen nur in einem einzigen Fall eine kleine Goldmenge gefunden (vgl. Tab. 11) und möchten nicht behaupten, daß eine Bildung von Gold unter diesen Umständen nachgewiesen ist.

Zu k). Funkenentladungen im flüssigen Dielektrikum bildeten die alleinige Arbeitsweise NAGAOKA's, der, ebenso wie wir, mit dieser Anordnung sicher positive Ergebnisse erzielte. NAGAOKA legt besonderen Wert auf Anwendung hoher Spannungen, dagegen geht aus unseren Versuchen hervor, daß extreme Spannungen jedenfalls nicht nötig sind. DUHME, HABER und TIEDE haben bei diesen Versuchen kleine Goldmengen erhalten; allseitig wird betont, daß beträchtliche Analysenschwierigkeiten das Ergebnis unsicher machen. Wir sind auf diesen Punkt oben ausführlich eingegangen und haben auf die Gefahr hingewiesen, daß sich der hohe Goldgehalt der feinst zerstäubten Quecksilberanteile der Analyse entzieht. Wir glauben, daß die geringere Ausbeute bei den Arbeiten der genannten Autoren hauptsächlich diesem Umstande zuzuschreiben ist, besonders von DUHME ist die Emulsion kaum untersucht worden. Im übrigen sind die Differenzen in den Ergebnissen unbedeutend, NAGAOKA hat keine Zahlenwerte gegeben, in unseren zahlreichen Versuchen übersteigen die Ausbeute selten das tausendstel Milligramm. Die von den genannten Autoren gefundenen Goldmengen sind nicht viel kleiner. Allein GARRETT berichtet über Dielektrikumsversuche mit

vollkommen negativem Ergebnis. Dieser Befund ist sehr erklärlich, denn er läßt zwischen Fremdmetallelektroden den Funken durch eine Emulsion von wenigen Milligramm Quecksilber in Paraffinöl übergehen. Ob hierbei das Quecksilber überhaupt elektrisch beeinflußt wird, mag dahingestellt bleiben. Die entlang der Funkenbahn verdampfende Flüssigkeit läßt das mindestens als sehr fraglich erscheinen.

Zu l). Die Funkenentladung zwischen Quecksilberpolen im festen Dielektrikum hat bei uns wiederholt kleine Goldmengen ergeben, die sich ausschließlich in dem zerstäubten Quecksilber fanden. DUHME hat die Versuche in dieser und einer ähnlichen Anordnung mit den gleichen Ergebnissen ausgeführt. Die erhaltenen Goldmengen können bei der Kürze der elektrischen Einwirkung naturgemäß nur klein sein. Wir haben die Versuchsergebnisse daher in der Tabelle durch ein Fragezeichen gekennzeichnet, möchten sie aber im Sinne einer Umwandlung deuten. HABER beschreibt den gleichen Versuch, hat aber, wie er selbst anführt, kein zerstäubtes Quecksilber analysiert und findet, wie auch wir, im massiven Quecksilber kein Gold.

Zu m) und n). Leitungsversuche ergaben bei DUHME, TIEDE und uns kein Gold, wenngleich DUHME uns seinerzeit einen positiven Ausfall dieser Experimente berichtet hat. Als wir, wie oben ausgeführt, daraufhin Versuche unternahmen, fanden wir Gold, wenn schlechte Kontaktstellen zur Verwendung kamen. DUHME hat, als wir ihn auf diese Tatsache hinwiesen, mit der gleichen Ausführungsform das gleiche Ergebnis erzielt, eine Tatsache, die auf die Bildung des Goldes hinweist, da das verwendete Quecksilber in beiden Fällen das gleiche war und das Ausbringen des Goldes aus dem Eisen in jedem Fall, und nicht nur bei angelassenem Material, hätte erfolgen müssen.

Zu o). DUHME und HABER haben Versuche in einer Röntgenröhre in der Weise angestellt, daß eine Quecksilberantikathode einem Elektronenbombardement ausgesetzt wurde. Die Versuchsanordnung ergab wiederholt Gold, ein Befund, dem beide Autoren ursprünglich besondere Bedeutung beimaßen, weil die verwendete Apparatur sehr übersichtlich war und weitgehenden Schutz vor Verunreinigungen bot. Wir werden weiter unten die Gründe erörtern, die zu einer anderen Deutung seitens der Genannten Anlaß gab. Wir haben im Lauf unserer Arbeit derartige Versuche noch nicht

ausführen können, halten sie aber für wichtig und aussichtsreich¹⁾ und werden uns ihnen in Kürze zuwenden.

Wir haben gezeigt, daß 56 Versuchsserien, die von sieben verschiedenen Autoren durchgeführt worden sind, in ihrem analytischen Ergebnis fast völlig übereinstimmen. Die positiven Befunde gruppieren sich um 4 Versuchsanordnungen, hoch belastete Lichtbögen, Turbinenunterbrecher, Entladungen im flüssigen Dielektrikum und Elektronenbombardement in der Röntgenröhre. Das Resultat der TIEDE'schen Lampenversuche bildet die einzig deutliche, aber nicht unerklärliche Ausnahme von den übrigen Arbeitsergebnissen.

Versuchsdeutungen.

Die Deutungen der positiven Ergebnisse durch die verschiedenen Autoren, die sich sämtlich darüber einig sind, daß es sich bei den Goldvorkommen im Quecksilber um keine Neubildung handelt, sollen im folgenden betrachtet werden.

Erklärungsversuche, welche die positiven Ergebnisse lediglich auf zufällige Verunreinigungen zurückführen, wollen wir übergehen, da die Häufung positiver Ergebnisse bei gewissen apparativen Einrichtungen und die noch sicherere Häufung negativer Ergebnisse bei den anderen Anordnungen einen unwidersprechlichen Fingerzeig dafür gibt, daß, falls eine Bildung von Gold nicht stattfindet, die Versuchsergebnisse nur durch einen [systematischen Fehler erzeugt werden können. Eine Deutung der Befunde auf dieser Grundlage muß neben der Möglichkeit des Einbringens von natürlichem Gold in die Versuche vor allem den negativen Ausfall der Kontrollanalysen erklären.

Die Arbeiten RIESENFELD's berücksichtigen den letzten, wichtigsten Punkt, auf den wir immer wieder hingewiesen haben, überhaupt nicht und lassen daher, wie wir an der anderer Stelle²⁾ eingehend begründeten, jede Beziehung zu unseren Versuchen vermissen. Der gleichen Ansicht wie wir ist GARRETT, der mit Recht äußert, daß die Wichtigkeit der Destillationsfragen für die Diskussion der Umwandlung bislang sehr überschätzt worden sei. In der Tat gründet sich unser Beweismaterial in keinem Fall auf die Zuverlässigkeit der Destillation (von der wir aber überzeugt sind), sondern steht und fällt allein mit der Zuverlässigkeit der Analyse. Wir können die Arbeiten RIESENFELD's hier um so eher unberück-

¹⁾ Vgl. auch F. H. LOBING, *Chem. News* 132 (1926), 311.

²⁾ *Ber.* 59 (1926), 359.

sichtigt lassen, als wir in unserer erwähnten Arbeit nachgewiesen haben, daß seine Befunde, die wir in keiner Weise bezweifeln, dem Wesen der Destillation nicht eigentümlich, sondern zufälliger Natur und daher vermeidbar sind.¹⁾ GARRETT hat unsere Behauptungen, soweit sie sich auf diese Frage beziehen, durch seine Versuche in vollem Umfange bestätigt; er fand, daß Quecksilber selbst von sehr hohem Goldgehalt durch eine korrekte Destillation innerhalb der Grenze der analytischen Empfindlichkeit goldfrei wird.

Die Versuche GARRETT's widerlegen in gleicher Weise die Behauptungen TIEDE's, der ebenfalls den von uns begangenen Fehler in den verwendeten Destillationsmethoden sucht. TIEDE behauptet, daß bei jedem Destillationsgang eine von Druck und Geschwindigkeit abhängende Goldmenge ins Destillat gelange und durch weitere Destillationen unter gleichen Bedingungen aus diesem nicht mehr abgeschieden werden könne. Erst eine langsame Destillation im Hochvakuum lasse den letzten Rest im Rückstande. Wir haben an anderer Stelle²⁾ die Unhaltbarkeit dieser Anschauung, die allen Versuchen, die bislang auf diesem Gebiet gemacht worden sind, widerspricht, eingehend nachgewiesen.

Wenn sie richtig wäre, so würde sie allerdings den negativen Ausfall der Kontrollanalysen erklären, aber als rätselhaft erscheinen lassen, wieso die gleiche Analysenmethode nach dem Versuch Gold ergibt. TIEDE ist der Beantwortung dieser oft gestellten und entscheidenden Frage stets ausgewichen und hat nur für den speziellen

¹⁾ In seiner letzten Arbeit geht RIESENFELD auf keinen unserer wesentlichen Einwände ein, sondern versucht lediglich seiner Behauptung durch die von KNUDSEN, BENNEWITZ und VOLMER herrührende Formel der maximalen Verdampfungsgeschwindigkeiten eine exakte Unterlage zu geben. Um diese Formel überhaupt anwenden zu können, muß RIESENFELD ganz willkürliche Annahmen über das Vorhandensein von Goldatomen oder Gold-Quecksilbermolekülen im Dampfraum machen und sogar Zahlenwerte dafür festlegen. Nun haben wir selbstverständlich niemals bezweifelt, daß, wenn Gold im Dampfraum vorhanden ist, es auch in die Vorlage gelangen kann, haben aber gerade bestritten, daß Gold außer durch Spritzer bei den vorliegenden Destillationsbedingungen in den Dampfraum gelangt. Was zu beweisen ist, macht RIESENFELD also zur Voraussetzung.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 149 (1925), 263. — Unsere dort gemachten Einwendungen bezogen sich zum großen Teil auf die Größenordnung, in der TIEDE Gold überdestilliert haben wollte; sie sind inzwischen erledigt worden durch das Zugeständnis TIEDE's, daß die angegebenen Zahlen auf einem Analysenfehler beruhten und im höchsten Falle nur $\frac{1}{100}$ der früher mitgeteilten Werte betragen.

Fall der Versuche im flüssigen Dielektrikum bemerkt, daß „offenbar“ durch fein verteilte Kohle, die durch Zersetzung des Paraffinöls entsteht, das noch im Quecksilber vorhandene Gold so adsorbiert wird, daß es nun im Rückstand der Analysendestillation nachweisbar wird.¹⁾

Abgesehen davon, daß Dielektrikums- und andere Versuche auch positiv ausgefallen sind, ohne daß Kohle oder ein anderes Adsorbens anwesend war, ist dieser Vorgang nicht so „offenbar“, wie TIEDE es darstellt, er widerspricht im Gegenteil den Eigenschaften einer Legierung, besonders aber eines Amalgams vollständig. Wir haben zum Beweis einen Dielektrikumsversuch, wie er unter 14. beschrieben worden ist, mit 400 g Quecksilber, denen wir $14,3 \cdot 10^{-6}$ g Gold zusetzten, ausgeführt. Als nach mehrstündigem Betrieb des Apparats das verwendete Paraffinöl völlig verkohlt war, haben wir den unzerstäubt gebliebenen Teil des Quecksilbers abgelassen, zurückgewogen und analysiert. In 362 g fanden wir $13,1 \cdot 10^{-6}$ g Gold, d. h. die Konzentration war nicht nur nicht kleiner, sondern etwas größer geworden. Ob das Mehrergebnis von $\frac{1}{6000}$ mg auf Bildung oder auf eine Anreicherung von Gold durch Destillation während der Entladung zurückzuführen ist, können wir nicht entscheiden, da die zerstäubten Anteile nicht analysiert wurden. Bei der vergleichsweise großen ursprünglichen Hauptmenge kann die Abweichung auch durch den Analysenfehler bedingt sein. In jedem Fall ist nachgewiesen, daß eine Extraktion des Goldes aus Quecksilber durch Adsorptionsmittel nicht stattfindet.

Nach zwei Versuchen im flüssigen Dielektrikum, deren positives Ergebnis durch den möglichen Goldgehalt des Quecksilbers in der beschriebenen Weise erklärt wird, hat TIEDE noch vier solcher Versuche mit „reinem“ Quecksilber angestellt, deren erster den achtfachen (!) Goldbetrag ergab wie die Versuche mit zweifelhaftem Quecksilber. Hier, wo das verwendete Quecksilber nicht mehr verantwortlich gemacht werden kann, behauptet TIEDE, daß die Stromzuführung aus Eisen das Gold eingebracht hätte. Jeder Beleg, der sich so leicht durch Analyse des verdächtigen Materials hätte geben lassen, fehlt.

Auch die Deutung seiner Unterbrecherversuche gründet TIEDE nicht mehr auf seine ursprünglichen Behauptungen, sondern erklärt seine Befunde aus dem Goldgehalt des Elektrodenkupfers, das er

¹⁾ Vgl. auch *Phys. Ztschr.* 26 (1925), 844.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 158.

vor der Benutzung analysiert hat. Er fand in rund 50 g Kupfer $3,6 \cdot 10^{-7}$ g Gold. Wenn die bei seinen Versuchen im Quecksilber nachgewiesene Goldmenge hier ihren Ursprung genommen hätte, müßten mehrere Kilogramm Kupfer vollständig entgoldet worden sein. Das Gewicht der verwendeten Lamelle, von der nur ein kleiner Teil in Lösung geht, beträgt dagegen 30–50 g, von der TIEDE dann noch zum Überfluß feststellt, daß ihr Goldgehalt nach dem Versuch etwa um 50% höher ist als der des nicht benutzten Materials. Denn 30 g des benutzten Kupfers enthalten $3 \cdot 10^{-7}$ g Gold. Wir werden wohl mit Recht annehmen müssen, daß TIEDE vor der Analyse der benutzten Elektrode, die, wie früher gezeigt, außerordentlich goldreiche, amalgamierte Kupferoberfläche mehr oder minder vollständig entfernt hat. Das ist ihm offenbar aber nicht ganz gelungen, und daraus erklärt sich in vollkommener Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen (vgl. Tab. 8c) die Vermehrung des Goldgehalts in der Elektrode. Also auch TIEDE stellt den Übergang von Gold aus dem Quecksilber an das Kupfer fest, während er seine Versuche durch die gegenteilige Annahme deutet, und liefert so einen starken Beweis gegen seine und für unsere Behauptung.

In der gleichen Zusammenstellung der Kupferanalysen TIEDE's¹⁾ findet sich ein weiterer Hinweis dafür, daß seine Erklärung der Goldfunde im Unterbrecher „durch eine Art von Edelmetall-Extraktion“ irrig ist. Er analysiert 400 g Quecksilber, das während 16 Stunden bei 300° mit 52,3 g Kupfer in Berührung war. Diese Kupfermenge enthielt $1,7 \cdot 10^{-5}$ g Gold, im Quecksilber fanden sich nach dem Versuch $2,7 \cdot 10^{-7}$ g Gold. Eine Extraktion hat also nicht stattgefunden, denn die im Quecksilber gefundenen $1\frac{1}{2}\%$ des insgesamt vorhandenen Goldes entstammen sicher dem entsprechenden Anteil des Kupfers, der in Lösung gegangen ist.

Abschließend möchten wir betonen, daß wir die Ergebnisse der sorgsam durchgeführten Arbeit TIEDE's, wie sie in seiner letzten Mitteilung niedergelegt sind, in vollem Umfang anerkennen, unsere Kritik bezieht sich lediglich auf seine Deutungen, bei denen er nach unserer Ansicht in zu weitgehendem und unberechtigtem Maße mit den Begriffen „Adsorption“ und „Extraktion“ operiert.

Die Auffassung HABER's hat ihren Angelpunkt in der von ihm beobachteten Entgoldung goldhaltiger Metalle durch elektrische Ent-

¹⁾ l. c. Tab. 5.

ladung. Er fand bei seinem Glühkathodenversuch Nr. 12 eine Goldausbeute von $1,61 \cdot 10^{-6}$ g Gold, ein Wert, der sich mit dem Goldgehalt der gesamten Eisen- und Nickelstromzuführungen nahezu deckte. Die Analyse dieser Materialien nach dem Versuch ergab fast völlige Goldfreiheit und HABER folgert daraus, daß die elektrische Entladung den bei weitem größten Teil des Goldes aus dem Eisen und Nickel entfernt und in das Quecksilber transportiert habe. Für diesen Vorgang macht er im besonderen Glimmentladungen verantwortlich, die während des Versuches einige Male in der Röhre auftraten, und bei denen eine Stromstärke von 20 Milliampere erreicht wurde. Diese Erklärung für den Befund ist eine zum mindesten ungewöhnliche und unseren physikalischen Vorstellungen fremde. Ehe weitere Untersuchungen, die HABER ankündet, nicht erfolgt sind, möchten wir zu dieser Behauptung keine Stellung nehmen. GARRETT, der HABER's Erklärung auf Grund eigener Versuche als nicht stichhaltig bezeichnet, erwartet ebenfalls, daß eine Nachprüfung HABER's die Angelegenheit weiter klären wird. Vorläufig können andere Deutungsversuche dieser einmaligen Beobachtung nicht als unberechtigt erscheinen. Erschüttert wird die Behauptung HABER's besonders durch den Befund DUHME's, der gerade bei den Glühkathodenversuchen ohne Kühlung, d. h. bei Versuchen, wo Ionenentladungen möglich sind, negative Ergebnisse erhalten hat und Gold nur bei Versuchsanordnungen mit reinen, lichtlosen Elektronenentladungen findet.

Auch den Ausfall aller weiteren Versuche deutet HABER durch den Goldgehalt des Elektrodenmaterials, eine Auffassung, die schon allein durch die strenge Scheidung zwischen positiven und negativen Ergebnissen in Abhängigkeit von der elektrischen Entladung, die alle anderen Autoren finden, widerlegt wird. GARRETT ist mit uns der Ansicht, daß der oft berichtete, völlig negative Ausfall mancher Versuche mit bestimmten Anordnungen, die sich aber durch die Art der zur Verwendung gelangenden Metalle nicht von den positiv verlaufenden unterscheiden, das Vorhandensein goldfreier Metalle beweist, das HABER fast durchweg bestreitet. Im übrigen hat HABER, abgesehen von einigen Dielektrikumsversuchen, nur solche Versuche ausgeführt, bei denen auch wir kein Ergebnis erzielt haben.¹⁾

¹⁾ Allerdings hat Herr HABER in der Sitzung der D. Chem. Ges. vom 15. 6. 25 berichtet, daß er zusammen mit Herrn MATTHIAS Umwandlungsversuche angestellt habe, deren Ergebnis unsere Behauptungen bestätige. HABER hat in seine Arbeit nur die gegenteilig zu deutenden, nicht aber diese doch sicher mit der gleichen Sorgfalt ausgeführten Versuche aufgenommen.

Wir wenden uns jetzt der Deutung zu, die DUHME und LOTZ ihren Versuchen gegeben haben. Es ist schwer, das Wesentliche dieser Erklärungen von den immer nebenher laufenden und sich vielfach in den Vordergrund drängenden andersartigen und willkürlichen Annahmen herauszuschälen. In einer ersten sehr kurzen Mitteilung¹⁾, die offenbar den Kern der neuen Erkenntnis enthalten sollte, wird nur gesagt, daß Gold im Quecksilber sich nach dem Erhitzen des Amalgams für einige Zeit dem chemischen Nachweis entziehen könne, aber daß später dieser Nachweis gelänge. In der Folge²⁾ wird betont: diese zeitliche Nachwirkung könne ersetzt und beschleunigt werden durch eine elektrische Beeindruckung, die also unter Umständen Gold aus einem scheinbar goldfreien Quecksilber der Analyse zugänglich mache. Ein Beweis für die erstaufgeführte, entscheidend wichtige und neue Behauptung wird nicht gegeben und auf sie in den folgenden Arbeiten kaum noch Bezug genommen. Zum zweiten Punkt wird lediglich gesagt, daß Quecksilberproben, die vor den Versuchen zurückgestellt und von den positiv verlaufenden aufbewahrt waren, bei späterer Nachprüfung Goldmengen ergaben, „annähernd in der Größenordnung“(!), wie sie bei den Versuchen selbst aufgetreten seien. Dagegen habe eine Quecksilberprobe von dem negativ verlaufenen Lichtbogenversuch Nr. 14 dem entsprechend(!) nach längerem Stehen kein Gold gezeigt. Wir haben erst durch diese Arbeit von dem Aufbewahren von Quecksilberproben der positiv verlaufenen Versuche erfahren, während in der 15 Monate langen Zeit der Zusammenarbeit, als wir die genannten Versuche vielfach gemeinsam ausführten, nie von dem Zurückstellen von Proben die Rede war

¹⁾ *Naturwiss.* 14 (1926), 165.

²⁾ l. c. Im Vorwort des Bandes wird gesagt, „daß es sich bei der hier veröffentlichten Arbeit nicht um die Umwandlung von Quecksilber in Gold, sondern lediglich um den Nachweis kleinster Goldmengen im Quecksilber handelt“. Nun beziehen sich von den 23 Seiten, die die Arbeit umfaßt, 15 ausschließlich auf die Frage der Umwandlung, und wir müssen uns daher mit diesem Teil des Arbeit beschäftigen, auch wenn die vorstehende Bemerkung bedeuten sollte, daß er nicht mit dem gleichen Gewicht bewertet werden will wie die übrigen erörterten Fragen. Wir sind dazu um so mehr gezwungen, als durch die oft betonte Zusammenarbeit der Herren DUHME und LOTZ mit uns das mitgeteilte negative Ergebnis eine besondere Beachtung gefunden hat und auch finden mußte, da hier wie in keinem anderen Fall die Möglichkeit zur eingehenden Prüfung unserer Arbeitsmethoden und Bejahung unserer Ergebnisse vorhanden gewesen wäre.

und die Maßnahme in dieser Form auch nicht zu motivieren gewesen wäre, da an die spätere Hypothese noch nicht gedacht wurde.¹⁾

Die Verfasser teilen dann weiter mit, daß es ihnen gelungen sei, ein reinstes Quecksilber durch eine Hochvakuumdestillation im Kolonnenapparat oder in einem Apparat mit Porzellanfilter herzustellen. Es wird nicht berichtet, mit welchen Mitteln die wirkliche Reinheit dieses besonderen Quecksilbers festgestellt wurde, da doch schon das gewöhnliche, mit dem Gold in der nicht nachweisbaren Form behaftete Quecksilber bei der Analyse stets rein zu sein schien. Unseres Wissens standen von diesem Präparat im ganzen nur etwa 20 g zur Verfügung; die geringe Menge mag die Ursache dafür sein, daß Versuche mit diesen Proben nur im Apparat 7 und 11 ausgeführt wurden. Es handelt sich dabei um einen kleinen, schwach belasteten, unterbrochenen Vakuumlichtbogen und um einige Glühkathodenversuche. Da aber in der ersten Apparatur auch mit dem „unreinen“ Quecksilber nur negative Ergebnisse erzielt wurden und alle Glühkathodenversuche bei der hier angewandten geringen Belastung auch mit gewöhnlichem Quecksilber negativ blieben, so konnte wohl nicht erwartet werden, daß bei dieser Anordnung mit „reinem“ Quecksilber Gold entstand, wo das „unreine“ schon keins geliefert hatte. Da gerade dieser Schluß sich als der Schwerpunkt der ganzen Arbeit darstellt, ist eine Beschäftigung mit diesem „Beweis“ überflüssig.

Im übrigen verzichten die Verfasser häufig selbst auf die Anwendung ihrer Auffassung, besonders bei der Diskussion der Lampen- und Unterbrecherversuche, wo sich größere Goldmengen fanden. Diese werden in ihrer Bedeutung dadurch abgetan, daß sie als „Vorversuche“ charakterisiert werden, während aus der gleichen Zeit stammende, mit gleicher Sorgfalt angestellte negativ verlaufende Versuche voll bewertet sind.

Es ist bedenklich und den sonstigen Gepflogenheiten bei der Würdigung experimenteller Ergebnisse zuwiderlaufend, wenn Monate oder Jahre nach der Durchführung der Versuche das Material unter

¹⁾ Dagegen wurde uns zur Zeit der ersten vorläufigen Mitteilung als Begründung für diese mitgeteilt, daß in 2 (!) Quecksilberproben, die vor mehr als einem Jahr destilliert und seitdem in verschlossener Flasche aufbewahrt worden seien, Goldmengen in der Größenordnung zwischen 10^{-8} und 10^{-9} g gefunden worden seien. Von einer auch nur „annähernd gleichen Größenordnung“ mit den Mengen, die sich in zahlreichen Versuchen gefunden haben, kann also keine Rede sein.

subjektiven Gesichtspunkten gesichtet wird. Doppelt bedenklich erscheint solche Auswahl, wenn von der Ausschaltung solche Versuche betroffen werden, denen man zur Zeit ihrer Durchführung volles Vertrauen entgegengebracht hat und auf die man weiterbaute. Auch uns sind diese Versuche damals als unzweideutige Bestätigung unserer Befunde bekanntgegeben worden. In den gleichen Zusammenhang gehört die Tatsache, daß die Ergebnisse der Versuche mit interrupten, hochbelasteten Lichtbögen im flüssigen Dielektrium von DUHME überhaupt nicht gegeben werden, während er die Anstellung der Versuche ausdrücklich beschreibt.

Desgleichen wird nirgends erwähnt, daß sowohl sämtliche Vorversuche als Versuche mit positivem Ergebnis ihre Beweiskraft stets durch den negativen Ausfall der Kontrollanalysen erhalten haben, deren einwandfreie Durchführung immer behauptet wurde. —

Es ist im Vorstehenden gezeigt worden, daß die Erklärungen, die die einzelnen Autoren für ihre Ergebnisse geben, einander und der unseren ebenso sehr widersprechen, wie die Ergebnisse selbst übereinstimmen. Die Gegensätze, mit deren Aufführung wir uns begnügen mußten — ihre Zahl ließe sich sehr vermehren —, haben klargelegt, daß ein jeder der genannten Forscher den Beweis für eine entscheidend wichtige und neuartige Tatsache zu liefern glaubt, die allen anderen über die gleichen Fragen Arbeitenden entgangen ist, und der alle Beobachtungen widersprechen.

Unsere Beweisführung beruht, wie immer wieder betont werden muß, allein auf dem Ergebnis einer sehr großen Zahl sorgfältig ausgeführter Analysen. Die Zweckmäßigkeit des angewandten analytischen Verfahrens ist aber bisher kaum bestritten worden. Unsere Angaben über diesen Punkt sind von GARRETT voll, von DUHME in allen wesentlichen Zügen bestätigt worden. Lediglich TIEDE äußert an einer Stelle¹⁾, daß er die Methode der mikrometrischen Ausmessung der in Borax geschmolzenen Goldkugel auch bei sorgsamster Arbeitsweise für recht ungenau halte. Demgegenüber sei nur auf das Ergebnis, das HABER mit diesem Verfahren erzielte und das für eine quantitative Analyse in den fraglichen Größenordnungen wohl einzig dasteht, verwiesen. Wenn TIEDE die Bestimmung als Kristallkugel besonders skeptisch beurteilt, so sei daran erinnert, daß wir dieses Verfahren nie als sehr exakt, sondern nur als bequem beschrieben haben. Wenn das Kristallaggregat nicht genau kugelförmig wird, bestimmen wir einen Mittelwert aus

¹⁾ l. c. S. 1632.

den vier Durchmessern eines Achtecks, sind die Abweichungen sehr groß, was aber beim langsamen Lösen kaum vorkommt, so steht nichts im Wege, das Gold mit einem Tröpfchen Quecksilber aufzunehmen und neu zu bestimmen.

HABER¹⁾ sagt, daß man unterhalb der Größenordnung von 10^{-8} g Gold mit unserer Methode schlechte Resultate erhält, weil die Übertragung in die Boraxperle häufig schlecht gelingt. Abgesehen davon, daß wir mit der Anerkennung der Brauchbarkeit des Verfahrens bis herunter zu 10^{-8} g zufrieden sind, da wir nie eine noch weitergehende Anwendung behauptet haben, geht aus unseren früheren und jetzigen Mitteilungen über die Analyse hervor, daß eine Übertragung gar nicht notwendig ist, sondern das Rundschmelzen im Schälchen erfolgt.

Ein ähnliches Mißverständnis HABER's ist der Grund, daß er sich über unsere Ausführung der Metallanalysen kritisch äußert. Er glaubt, daß wir der edelmetallhaltigen Lösung ein Reduktionsmittel und dann Quecksilbersalz zusetzen, und bezweifelt für diese Ausführungsform mit Recht das Resultat. In Wirklichkeit wird das Quecksilbersalz natürlich vor der Reduktion zugesetzt, das entstehende, hoch disperse Quecksilber dient als Adsorptionsmittel wie bei HABER das Bleisulfid.²⁾ Über die Vorteile dieses Vorgehens haben wir uns bereits oben geäußert.

Wenn Herr HABER die Destillation zur Reinigung des Quecksilbers verwendet, so kann er wohl auch kein Bedenken tragen, dieselbe Methode zur Einengung des zu analysierenden Quecksilbers zu benutzen. Denn eine schlechte Destillation würde im ersten Fall unreines Quecksilber in den Versuch hineinbringen, während eine solche bei der Benutzung im Analysengang nie den Rückstand goldreicher machen kann.

Durch die Verwendung der Destillation bei der Analyse erspart man die bedenkliche Einführung großer Mengen von Chemikalien, besonders von Salpetersäure, die doch möglicherweise sehr kleine Goldmengen mit in Lösung bringen kann.

Wir wollen jetzt noch auf zwei Einwände eingehen, die wohl mit mehr Recht gemacht sind als alle übrigen. Es handelt sich zunächst um das beobachtete Auftreten von Silber neben dem Gold. Es ist gesagt worden, daß das Silber, da seine Entstehung nicht in

¹⁾ l. c. S. 178.

²⁾ Vgl. HABER u. JAENICKE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **147** (1926), 156.

Frage kommen kann, als Verunreinigung in die betreffenden Versuche eingedrungen sein muß. Was vom Silber gelte, könne man aber auch vom Gold annehmen. Zu dieser Schlußfolgerung ist zu bemerken:

Wir haben das Silber bei weitem nicht so häufig gefunden wie das Gold. Sowohl bei den Unterbrecherversuchen als bei den Entladungen im flüssigen Dielektrikum fanden wir ausschließlich Gold oder lediglich dann geringe Mengen von Silber, wenn silberhaltige Elektroden zur Anwendung kamen. Das ist bei der Verwendung von Kupfer fast immer der Fall, die gefundenen Silbermengen entsprachen dem Gehalt der in Lösung gegangenen und durch die Analyse festgestellten Metallmengen. Nur bei den Lampenversuchen wurde Silber in sehr verschiedener Menge festgestellt, aber auch hier enthielten nach Analysen von HABER¹⁾ und uns die Stromzuführungen und das Quarzgefäß nicht unerhebliche Silbermengen, während sich kein Gold nachweisen ließ. Die Verbreitung des Silbers, das wir fast ausnahmslos in allen zur Verwendung kommenden Materialien im Gegensatz zum Gold feststellen konnten, macht es unmöglich, in irgendeinem Versuch Silber mit Sicherheit auszuschließen. Schon der Silbergehalt aller Glasgeräte, den auch HABER festgestellt hat, bedingt oft ein Übergehen beträchtlicher Mengen ins Quecksilber. Ein Analogieschluß auf das Gold scheint nach dem Vorstehenden unzulässig.

Ein zweiter wesentlich von HABER²⁾ gemachter Vorwurf bezieht sich auf ein Goldpräparat von 92 mg, an dem HÖNIGSCHMID³⁾ eine Atomgewichtsbestimmung vorgenommen hat. Diese Goldmenge war

¹⁾ MIETHE u. STAMMREICH, *Naturwiss.* 12 (1924), 1211.

²⁾ Herr HABER schreibt, daß die verhältnismäßig große Goldmenge ihn hauptsächlich veranlaßt habe, in eine Nachprüfung unserer Versuche einzutreten, da ein Irrtum durch mißverständliche Deutung beobachteter Goldspuren hier nicht mehr recht glaubhaft sei. Das muß ein Gedächtnisfehler sein. HABER hat in der Sitzung der Dtsch. Chem. Ges. vom 15. 6. 25, also einige Monate vor der Bekanntgabe der HÖNIGSCHMID'schen Untersuchung erklärt, daß er sich durch eigene Versuche zusammen mit MATTHIAS von der Richtigkeit unserer Behauptung überzeugt habe, und hat uns zu diesem wichtigen, „seit Jahrzehnten bedeutsamsten“ wissenschaftlichen Fortschritt beglückwünscht. Diesen Ruhm können wir für uns in keinem Fall beanspruchen, wir haben immer betont, daß uns eine rein zufällige Beobachtung der Verfolgung wert erschienen ist.

³⁾ HÖNIGSCHMID u. ZINTL, *Naturwiss.* 13 (1925), 644; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 147 (1925), 262.

uns seinerzeit von DUHME und LOTZ ausgehändigt worden, die sie im Füllquecksilber eines seit Jahrzehnten betriebenen Unterbrechers gefunden hatten. Die Vermutung, daß es sich hier um entstandenes Gold handle, tauchte erst auf, als die Genannten mit Reinquecksilber im gleichen Unterbrecher und mit reinen Elektroden noch mehrmals Goldmengen von mehreren Milligramm bis zu 8 mg erhalten hatten und an der Entstehung dieser Goldmengen nicht zweifelten. Das Gefäßmaterial und die Kernstücke der im Unterbrecher benutzten Elektroden waren überdies analysiert und fast goldfrei befunden worden.

Eindeutig klären ließ sich die Herkunft des Goldes unter diesen Umständen nur durch eine Atomgewichtsbestimmung, um deren Ausführung wir Herrn HÖNIGSCHMID gebeten haben. Da aber das Ergebnis nicht beweisend war und die Frage infolgedessen noch heute offen ist, haben wir in unseren Publikationen niemals Gebrauch von ihm gemacht. Ob die Unvorsichtigkeit unseres Vorgehens verzeihlich ist, kann man nur aus dem damaligen Stand der von den Herren DUHME, LOTZ und uns gewonnenen Erkenntnisse heraus einschätzen.

Wir glauben, daß aus dem Vorstehenden sich ergibt, daß ein Beweis gegen unsere vorgetragenen Versuchsergebnisse bisher vollständig fehlt und daß insonderheit die von der Tagespresse vielfach aufgegriffene Darstellung nicht zutrifft, daß wir eines vollständigen Irrtums überführt seien. Im Gegenteil glauben wir nachgewiesen zu haben, daß alles für uns und unsere Auffassung spricht.

Das Experiment muß nach wie vor im Mittelpunkt der zukünftigen Arbeiten auf diesem Gebiete stehen, das Experiment, welches seine Deutung allein durch sorgfältige Analysen erfährt. Daß bei dem jetzigen Stand der Arbeit noch keine Klarheit über die innere Seite des Vorgangs besteht, daß die Ausbeuten vielfach vollkommen regellos erscheinen, kann nicht wundernehmen. Das Gebiet ist eben erst angeschnitten und wir finden hier auch bei anderen Experimentatoren, wie SMITS und PANETH, verwandte Erscheinungen.

Die theoretischen Betrachtungen, die SODDY¹⁾, ANTROPOFF²⁾ und

¹⁾ *Nature* 114 (1924), 244.

²⁾ *Z. angew. Chem.* 37 (1924), 827.

RUSSEL¹⁾ und andere angestellt haben, gipfeln darin, daß der von uns behauptete Vorgang durchaus im Bereich der physikalischen Möglichkeit liegt. Die Erklärungen der Genannten beziehen sich auf die Möglichkeit des Eindringens eines Elektrons in den Kern, während wir von der Arbeitshypothese ausgingen, daß ein Proton aus dem Kern herausgeschleudert würde. Für diese Annahme hat sich auch NAGAOKA²⁾ auf Grund von Spektraluntersuchungen seinerzeit vor unserer Arbeit ausgesprochen, wovon wir damals allerdings keine Kenntnis hatten. Die Tatsache, daß unsere Versuche im allgemeinen dann positiv ausliefen, wenn hohe Stromstärken angewendet werden konnten, während die Spannung nur eine sekundäre Rolle zu spielen scheint, spricht wohl zugunsten der erstangeführten Vorstellungen. All diese Fragen sind aber noch offen und werden sich beim jetzigen Stand der experimentellen Ergebnisse auch nicht beantworten lassen. Unsere Weiterarbeit baut daher unabhängig von allen theoretischen Überlegungen auf folgenden bewiesenen Sätzen auf:

1. Quecksilber, das durch eine empfindliche analytische Methode als goldfrei befunden wurde, enthält nach elektrischer Beeindruckung, während deren es nur mit goldfreien oder spurenweise Gold enthaltenden Materialien in Berührung kommt, manchmal Gold.

2. Das Auftreten von Gold wird nur nach Versuchen beobachtet, bei denen bestimmte, ihrem Wesen nach noch nicht erkannte Entladungsbedingungen herrschen. Wir kennen indessen mehrere Versuchsanordnungen, die diese Bedingungen häufig oder immer verwirklichen.

3. Versuche mit anderen elektrischen Einrichtungen, aber unter gleichen örtlichen und analytischen Voraussetzungen und unter Verwendung gleicher Materialiens verlaufen stets unabhängig von der aufgewendeten elektrischen Energie negativ.

4. Der Zusammenhang zwischen Art und Ergebnis der Versuchsanordnung tritt bei allen Experimentatoren, auch denen, die die Bildung von Gold aus Quecksilber bestreiten, in wesentlich gleicher Weise hervor.

5. Die Tatsache, daß bei einigen Versuchen sich das Gold in einer bestimmten, inhomogenen Verteilung, bzw. sich nur in den

¹⁾ *Nature* 116 (1925), 312.

²⁾ NAGAOKA, *Nature* 113 (1924), 459; vgl. auch die kritischen Arbeiten von R. W. WOOD, *Phil. Mag.* [6] 50 (1925), 761.

Anteilen des Quecksilbers findet, die sicher durch die elektrische Entladung beeindruckt worden sind, spricht durchaus für die Entstehung des Goldes.

6. Die Behauptungen unter 1. bis 5. können nicht durch Verunreinigung des Quecksilbers, der Materialien usw. erklärt werden, ebensowenig durch gelegentliches zufälliges Einbringen von Gold, da sich in diesen Fällen Gold bei allen Versuchen finden müßte oder die positiven Ergebnisse unabhängig von der Versuchsanordnung nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit verstreut sein müßten.

***Berlin,** Photochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.
Oktober 1926.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1926.

Eine Beziehung zwischen der Capillarkonstante und der Verdampfungswärme und über Assoziation der Flüssigkeiten.

VON P. WALDEN.

Unter dem obigen Titel erschien in einem der letzten Bände dieser Zeitschrift eine kurze Abhandlung von N. v. KOLOSSOWSKY¹⁾, welche mein besonderes Interesse erregte. Behandelte sie doch ein Problem, dessen Aufhellung ich selbst vor einer Reihe von Jahren nachgegangen war, und erinnerte sie mich lebhaft an den Titel einer meiner dahinzielenden umfangreichen Untersuchungen aus dem Jahre 1908: „Über den Zusammenhang der Capillaritätskonstanten mit der latenten Verdampfungswärme der Lösungsmittel“²⁾, worin einesteils nichtassoziierte Flüssigkeiten, andernteils assoziierte geprüft wurden. Trotzdem nun die Ähnlichkeit der Titel und der Ziele beider Untersuchungen offenkundig ist, scheint N. v. KOLOSSOWSKY meine 18 Jahre zurückliegende Abhandlung entgangen zu sein, da er von ihr keinerlei Notiz gibt. Es ist dies in mehrfacher Beziehung bedauerlich. Die wesentlichsten Ergebnisse meiner zitierten Arbeit sind inzwischen in Lehrbücher³⁾ und Tabellenwerke⁴⁾ übergegangen und daher immerhin als zugänglich und bekannt vorauszusetzen. Außerdem ist aber gerade dasjenige, was N. v. KOLOSSOWSKY als neue Erkenntnisse mitteilt, bereits von mir 1908 festgestellt und weitgehend verwertet worden, — die soeben zitierten Lehr- und Handbücher geben darüber Ausweis.

Es handelt sich im einzelnen um folgendes. Herr v. KOLOSSOWSKY konstatiert, daß er vor kurzem (1926) gezeigt habe, „daß die Beziehung zwischen der ebullioskopischen Konstante E (d. h. der mol. Siedepunktserhöhung) und der Siedetemperatur T_s der nichtasso-

¹⁾ N. v. KOLOSSOWSKY, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **155** (1926), 351—354.

²⁾ WALDEN, *Z. phys. Chem.* **65** (1908), 183, 198, 203; **65** (1908), 261 ff. Unter diesem Titel ist sie auch referiert¹⁾ worden im *Chem. Centralbl.* **1909** I, 1078 f.

³⁾ Vergl. z. B. SMILES-HERZOG, *Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften*, 1914, S. 58 f.; s. ebenfalls WALDEN, *Molekulargrößen von Elektrolyten*, 1923, S. 47, 68.

⁴⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, *Physik.-chem. Tabellen*, 1923, S. 1432.

ziierten Flüssigkeiten bei normalem Druck durch die folgende Formel gegeben ist:

$$E = 0,000095 M T_s.$$

Leider vermissen wir hier die Angabe, daß diese Gleichung bereits 1895 von E. BECKMANN¹⁾ gegeben und in den zahlreichsten Fällen mit gutem Erfolge angewandt worden ist. Eine wichtige Erweiterung und Präzisierung dieses einfachen Ausdrucks unter Heranziehung der kritischen Daten (krit. Temperatur Θ und krit. Druck π) haben dann BECKMANN²⁾ u. LIESCHE (1914) mitgeteilt.

Dann kommt der Autor unter Verwendung der Capillarkonstante a^2 zu einer neuen Methode der Bestimmung dieser molaren Siedepunktserhöhung E , indem er die Gleichung findet:

$$E = \frac{0,00011 T_s^2}{a^2}.$$

Hier wäre erwähnenswert gewesen, daß diese Gleichung bereits von mir 1908 abgeleitet, an Dutzenden von Beispielen geprüft, zur Vorausberechnung von E benutzt und für weitauseinanderliegende Temperaturgrenzen ($T_s = 77,4^\circ$ bis 456°) brauchbar gemacht worden ist.³⁾ Meine Gleichung findet sich in den LANDOLT-BÖRNSTEIN'schen Tabellen (S. 1432) in der Gestalt

$$E = \frac{0,111(273,1 + t)^2}{1000 a^2}.$$

Schließlich gelangt N. v. KOLOSSOWSKY durch Kombination der soeben mitgeteilten Gleichung mit der VAN'T HOFF'schen

$$E = \frac{0,002 T^2}{\lambda} \quad (\lambda = \text{Verdampfungswäre})$$

zu der einfachen Beziehung

$$\frac{\lambda}{a^2} = 18,$$

d.h. „das Verhältnis der Verdampfungswärme einer Flüssigkeit zu ihrer Capillarkonstanten ist unabhängig von der Temperatur und für alle nicht assoziierten Flüssigkeiten gleich 18“. Diese Schlußfolgerung wird geprüft durch den Vergleich der Zahlenwerte für λ (praktisch bei den Siedetempere-

¹⁾ BECKMANN, FUCHS u. GERNHARDT, *Z. phys. Chem.* 18 (1894), 474; s. a. 86 (1914), 340.

²⁾ BECKMANN u. LIESCHE, *Z. phys. Chem.* 86 (1914), 344 ff.

³⁾ P. WALDEN, *Z. phys. Chem.* 65 (1908), 268—278. Vergl. dazu die Bemerkungen von BECKMANN u. LIESCHE, l. c. (1914), 341 ff.

turen aller Stoffe bestimmt) mit den entsprechenden a^2 -Werten¹⁾, beides für 34 Substanzen tabelliert, wobei als Mittelwert

$$\lambda/a^2 = 18,2 \pm 3$$

resultiert. An den 24 assoziierten Flüssigkeiten ergibt die Prüfung λ/a^2 -Werte, die zwischen 22 bis 59 schwanken. Den Anspruch des Verfassers (N. v. K.) wollen wir mit seinen eigenen Worten wiedergeben:

„Es ist eine neue Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und der Capillarkonstanten einer Flüssigkeit gefunden, welche zur Bestimmung der Assoziation der Flüssigkeiten anwendbar ist“.² „Die Abweichungen der Quotienten λ/a^2 (der Verfasser gebraucht die Bezeichnung (ρ/a^2) von ihrem theoretischen Wert 18 geben uns also eine neue Methode zur Bestimmung der Assoziation der Flüssigkeiten . . .“²⁾

Es sei mir nun erlaubt in Erinnerung zu bringen, daß diese „neue Beziehung“ und „neue Methode“ von mir bereits 1908 mitgeteilt (an 40 nichtassoziierten und 21 assoziierten Flüssigkeiten geprüft) und in verschiedenartiger Weise verwendet worden ist.³⁾ Ich kam damals zu dem folgenden Ergebnis:

„Es ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, daß für diese nichtassoziierten Flüssigkeiten beim Siedepunkte das Verhältnis der latenten Verdampfungswärme λ zur spezifischen Kohäsion a_0^2 innerhalb relativ enger Grenzen konstant ist, und zwar $\lambda_0/a_0^2 = 17,9$ “ (l. c. S. 261). Ferner: „Im allgemeinen können wir daher die Quotienten (d. h. λ_0/a_0^2) als ein neues Hilfsmittel zur Diagnostizierung der Molekularassoziation von Flüssigkeiten benutzen, indem für nichtassoziierte Flüssigkeiten $\lambda_0/a_0^2 = 17,9$, für assoziierte dagegen $\lambda_0/a_0^2 > 17,9$ ist“ (l. c. 267).

Auch diese Gleichung ist in dem LANDOLT-BÖRNSTEIN'schen Tabellenwerk (S. 1432, vom Jahre 1923) bereits erwähnt worden.

Im Anschluß an das Vorstehende möchte ich noch darauf hinweisen, daß ich seinerzeit auch auf eine Beziehung zwischen der molaren Siedepunktserhöhung E und der totalen Oberflächen-

¹⁾ Hinsichtlich der a^2 -Werte verweist N. v. KOLOSSOWSKY auf die LANDOLT-BÖRNSTEIN'schen Tabellen.

²⁾ N. v. KOLOSSOWSKY, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **155** (1926), 354.

³⁾ P. WALDEN, *Z. phys. Chem.* **65** (1908), 261—288, sowie **65** (1908), 183, 819, 203.

energie $E_0 \cdot V^{2/3}$ hingewiesen habe¹⁾; wenn γ die Oberflächenspannung bedeutet, so ist $E_0 = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT}$, und $V^{2/3} = \left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ ist die molekulare Oberfläche.²⁾

Zwischen der molaren Verdampfungswärme $M \cdot \lambda$ beim Siedepunkt und dieser totalen Oberflächenenergie $V^{2/3} \cdot E_0$ ergab sich dann für nicht- oder wenig assoziierte Flüssigkeiten die Beziehung

$$\frac{M \cdot \lambda}{V^{2/3} \cdot E_0} \sim 5,40. \text{ Kombiniert man dieselbe mit VAN'T HOFF's Gleichung } E = \frac{0,02 T^2}{\lambda} \text{ (auf 100 g Solvens bezogen), so gelangt man zu der Gleichung } E \sim \frac{0,0036 \cdot M T^2}{V^{2/3} \cdot E_0}. \text{ (Seinerzeit hatte ich den konstanten Faktor = 0,0037 gesetzt.)}$$

Um zu veranschaulichen, in welcher Weise die aus der totalen Oberflächenenergie berechneten E -Werte den tatsächlich gefundenen ($E_{\text{gef.}}$) und den calorimetrisch nach VAN'T HOFF berechneten ($E_{\text{ber.}}$) molaren Siedepunktserhöhungen sich anschmiegen, sei die nachstehende Tabelle mitgeteilt. (Die Zahlenwerte für $E_{\text{gef.}}$ und $E_{\text{ber.}}$ sind den LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL'schen Tabellen, S. 1433 ff. entnommen.)

Lösungsmittel	Mol.-Gew. M	T absol. Siede- temp.	$V^{2/3} \cdot E_0$ totale Ober- fläch.- Energ.	Mol. Siedepunktserhöhung	
				$E = \frac{0,0036 M T^2}{V^{2/3} \cdot E_0}$	nach VAN'T HOFF $E_{\text{gef.}} E_{\text{ber.}} = \frac{0,02 T^2}{\lambda}$
Flüss. Stickstoff N_2	28	77,4 ⁶	274	2,21	— (2,41)
„ Sauerstoff O_2	32	90	332	2,81	— (2,81)
„ Kohlenoxyd CO	28	81,5	269	2,49	— (2,6)
„ Bromwasserstoff HBr	81	204	767,5	15,8	15,0 16,1
„ Jodwasserstoff	128	236,5	887	28,7	28,3 28,9
Äther $(C_2H_5)_2O$	74	308	1170	21,6	21,6 21,4
Schwefelkohlenstoff CS_2	76	319	1200	23,2	22,9 23,4
Benzol C_6H_6	78	353	1340	26,2	25,7 26,1
Piperidin $C_5H_{11}N$	85	378,8	1380	31,8	28,4 31,9
Anilin $C_6H_5NH_2$	93	457	1700	41,1	36,9 36,5—40,5
Chlorbenzol C_6H_5Cl	112,5	405	1510	44,0	— 43,2
Tetrachlorkohlenstoff CCl_4	154	349,7	1270	53,3	48,8 52,9
Naphthalin $C_{10}H_8$	128	491	1920	57,9	58,0 63,9
Äthylenbromid $C_2H_4Br_2$	188	404	1555	71,0	64,3 73,7
Stannichlorid $SnCl_4$	260	387	1535	94	94,3 97,8

¹⁾ P. WALDEN, Ion, vol. I, (1909), 402.
²⁾ S. a. Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926), 41.

Die Lösungsmittel gehören verschiedenen Typen an, die Molargewichte, Siedepunkte und mol. Oberflächenenergien bewegen sich innerhalb weiter Grenzen. Ein Vergleich der Zahlenwerte der drei letzten Vertikalreihen zeigt, daß die Übereinstimmung eine befriedigende ist.

Rostock, Chemisches Institut der Universität, Oktober 1926.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1926.

Die Bindung von Kalium durch Kohlenstoff.

Von KARL FREDENHAGEN und GUSTAV CADENBACH.

Mit 5 Figuren im Text.

Den Kenntnissen der Affinitätsverhältnisse, die zwischen Kohlenstoff und den Alkalimetallen bestehen, liegt ein verhältnismäßig spärliches Tatsachenmaterial zugrunde. Außer den Acetyliden, die beim Einleiten von Acetylen in die Lösungen der Alkalimetalle in Ammoniak entstehen, und dem unmittelbar aus den Elementen entstehenden Carbid des Lithiums¹⁾, sind Verbindungen zwischen Kohlenstoff und den Alkalimetallen nicht bekannt. Unmittelbare Einwirkung von Alkalimetall auf elementaren Kohlenstoff ist anscheinend nur im Falle des Lithiums beobachtet worden.

Im Verlaufe einer andere Ziele verfolgenden Arbeit beobachteten wir jedoch eine lebhafte Einwirkung von metallischem Kalium auf Graphit und wurden dadurch angeregt, den Vorgang näher zu untersuchen. Vorwegnehmend sei gesagt, daß die beobachtete Einwirkung mit der Bildung eines Carbides wie aus Lithium und Kohlenstoff nichts gemeinsam hat, da die entstehenden Produkte ihrer Beständigkeit, Zusammensetzung und dem chemischen Verhalten nach vollkommen anders geartet sind.

Der Versuch, der die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gab, ist leicht zu wiederholen. Bringt man in einem evakuierten Rohr (das Vakuum ist nicht wesentlich, erleichtert jedoch die Beobachtung) geschmolzenes Kalium mit einem Stück Graphit in Berührung, so wird dieser in wenigen Sekunden von dem Metall vollständig durchdrungen, bläht sich stark auf und zerfällt. Dabei wird eine beträchtliche Wärmemenge frei, was sich auch dadurch bemerkbar macht, daß etwas Kalium verdampft und an kälteren Stellen der Rohrwandung einen spiegelnden Belag bildet. Bei Anwendung reichlicher Kaliummengen benetzt schließlich das Kalium vollständig die vorher entstandenen Reaktionsprodukte, und es entsteht ein Brei aus festem Reaktionsprodukt und flüssigem Kalium, der beim Schmelz-

¹⁾ GUNTZ, *Compt. rend.* 126 (1866).

punkt des Kaliums erstarrt. Verdampft man durch lokales Erhitzen einen Teil des Kaliums, so bleiben, wenn man von amorphem Kohlenstoff ausging, als amorphe, pyrophore Pulver zunächst ein dunkelkupferrotes Produkt, und bei stärkerem Erhitzen ein ebensolches von blauschwarzer Farbe zurück. Bei Einwirkung auf grobkristallinen Graphit bleibt die Kristallstruktur auch nach dem Verdampfen des Kaliums weitgehend erhalten, und es entstehen dann Produkte von bronzefarbener bzw. stahlblauer Farbe.

Nicht nur Kalium wirkt in der eben beschriebenen Weise auf Graphit ein, sondern auch Rubidium und Cäsium. Natrium hingegen scheint indifferent gegen Graphit zu sein. Auch nach stundenlangem Erhitzen eines Graphitstückes mit Natrium schwimmt der Graphit unbenetzt und überhaupt nicht sichtbar verändert auf dem Metall.

Außer mit Graphit wurden orientierende Versuche auch mit einigen anderen mehr oder weniger reinen Kohlenstoffarten ausgeführt. Diese Versuche ergaben, daß die Alkalimetalle auf Ruß, Bogenlampenreinkohle, Holzkohle und aktive Kohle in ähnlicher Weise und sogar noch leichter einwirken als auf Graphit. Besonders Ruß (durch unvollkommene Verbrennung von Benzol gewonnen, zu Pastillen gepreßt und im Hochvakuum ausgeglüht) zeigt sich sehr reaktionsfähig. Er reagiert auch mit Natrium, das gegen Graphit indifferent ist.

Bei der Einwirkung der Alkalimetalle auf Kohlenstoff werden bedeutende mechanische Kräfte entfaltet, indem, wohl infolge von Capillarkräften, die geschmolzenen Alkalimetalle die festen Kohlenstoffstücke lebhaft durchdringen und den festen Zusammenhang zerstören. Härte und Dichtigkeit des verwendeten Kohlenstoffmaterials sind ohne merklichen Einfluß auf den Verlauf des Vorgangs. Auch ein Stück der sehr harten Bogenlampenreinkohle zerfällt in Berührung mit flüssigem Kalium in wenigen Sekunden. Bei grobkristallinem Ceylongraphit bleibt jedoch die Kristallstruktur weitgehend erhalten. Nach dieser Richtung sind einige Versuche beabsichtigt, um die auftretenden Strukturänderungen durch Röntgenanalyse festzulegen.

Bei der Einwirkung reichlicher Mengen Kalium auf den Kohlenstoff kann ein Teil des überschüssigen Metalls von dem Reaktionsprodukt getrennt werden. Es enthält keine merklichen Mengen Kohlenstoff gelöst und zeigt dementsprechend keine Veränderungen des Schmelzpunktes. Bei Behandlung des Reaktionsproduktes mit Quecksilber

im Vakuum wird das Kalium vollständig ausgewaschen. Es kann also nur locker gebunden sein.

Durch die beschriebenen Versuche war eine vorläufige Orientierung gewonnen worden. Für die weitere Aufklärung der beobachteten Vorgänge schien es förderlich, zunächst einmal die Einwirkung von Kalium auf Graphit kalorimetrisch zu verfolgen. Diesem Zweck diene der durch die Fig. 1 veranschaulichte Apparat aus

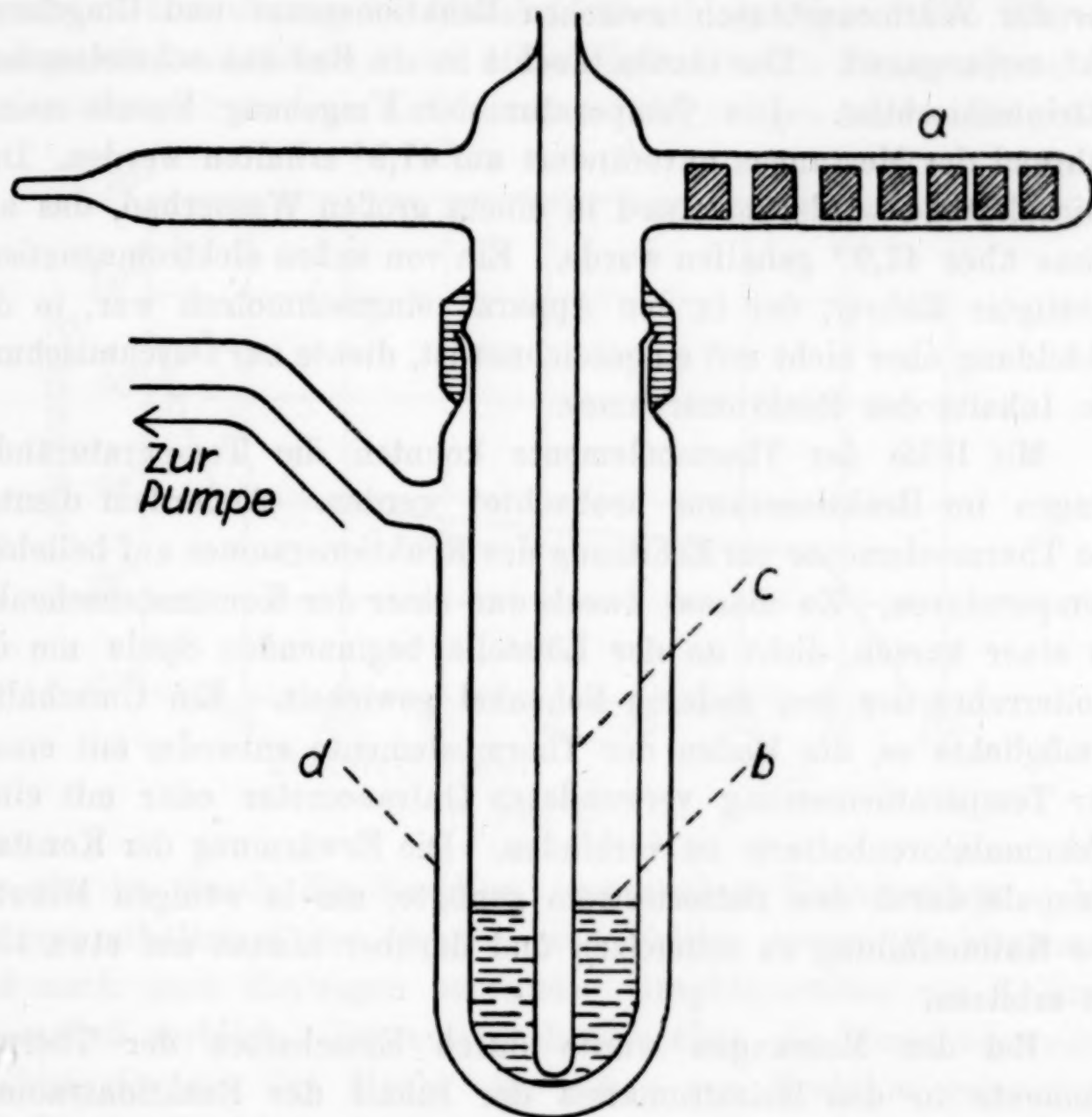


Fig. 1.

Glas. Er wurde mit Graphit und Kalium beschickt und dann am Hochvakuum abgeschmolzen. Die einzeln gewogenen und durch Einkratzen von Nummern voneinander unterscheidbar gemachten Graphitpastillen befanden sich vor dem Einbringen in das Kalium in dem seitlichen Ansatzrohr *a*. Das sorgfältig von Oxyd und Ölen gereinigte Kalium war durch Vakuumdestillation in den Reaktionsraum *b* eingeführt worden. Seine Menge war genau bekannt. In den Reaktionsraum ragte, fast den Boden berührend, das unten ge-

schlossene Rohr *c*, in welches zwei hintereinandergeschaltete Eisen-Konstantan-Thermoelemente eingeführt wurden. Einige Tropfen Paraffinöl erleichterten den Wärmeaustausch zwischen dem Inhalt des Reaktionsraumes und den Lötstellen der Thermoelemente. Der Reaktionsraum *b* war von einem vakuumdicht angesetzten Mantelgefäß *c* umschlossen, in welchem mit der Diffusionsluftpumpe ein hohes Vakuum hergestellt und unterhalten wurde. Auf diese Weise war der Wärmeaustausch zwischen Reaktionsraum und Umgebung sehr verlangsamt. Das Ganze tauchte in ein Bad aus schmelzendem Natriumthiosulfat. Die Temperatur der Umgebung konnte somit während der Messungen unverändert auf $47,9^{\circ}$ erhalten werden. Das Thiosulfatbad wiederum stand in einem großen Wasserbad, das auf etwas über $47,9^{\circ}$ gehalten wurde. Ein von außen elektromagnetisch betriebener Rührer, der in den Apparat eingeschmolzen war, in die Abbildung aber nicht mit eingezeichnet ist, diente zur Durchmischung des Inhalts des Reaktionsraumes.

Mit Hilfe der Thermoelemente konnten die Temperaturänderungen im Reaktionsraum beobachtet werden. Außerdem dienten die Thermoelemente zur Erhitzung des Reaktionsraumes auf beliebige Temperaturen. Zu diesem Zweck war einer der Konstantanschenkel zu einer kurzen, dicht an der Lötstelle beginnenden Spule um die Isolierrohre der drei anderen Schenkel gewickelt. Ein Umschalter ermöglichte es, die Enden der Thermoelemente entweder mit einem zur Temperaturmessung verwendeten Galvanometer oder mit einer Akkumulatorenbatterie zu verbinden. Die Erwärmung der Konstantanspule durch den Batteriestrom genügte, um in wenigen Minuten die Kaliumfüllung zu schmelzen und darüber hinaus auf etwa 150° zu erhitzen.

Bei den Messungen wurde durch Einschalten der Thermoelemente in den Heizstromkreis der Inhalt des Reaktionsraumes, der zu Beginn der Versuche aus Kalium ohne Graphitzusatz bestand, auf eine Temperatur oberhalb seines Schmelzpunktes erhitzt. Die Thermoelemente wurden dann auf das Galvanometer umgeschaltet und der nun einsetzende Temperaturabfall in der bei kalorimetrischen Messungen üblichen Weise verfolgt. Das Ergebnis war die Abkühlungs- und Erstarrungskurve des Kaliums ohne Graphitzusatz. Der Temperaturabfall oberhalb des Erstarrungspunktes betrug etwa $1,6^{\circ}$ in der Minute. Nach mehrmaliger, denselben Verlauf ergebender Wiederholung dieser Beobachtungsreihe wurde auf 120° erhitzt, der Temperaturabfall beobachtet und bei einer wenige Grade über dem

Erstarrungspunkt des Kaliums liegenden Temperatur durch leichtes Neigen des Apparates das Herabfallen einer Graphitpastille in den Reaktionsraum bewirkt. Dann stieg durch die eintretende Reaktion zwischen Kalium und Graphit die Temperatur rasch an, um bald wieder zu fallen. Auf diese Weise wurden nacheinander 10 Graphitpastillen in das Kalium eingetragen und jedesmal die Temperaturänderung verfolgt. Alle diese Versuche ergaben sehr nahe die gleiche Wärmetönung, im Mittel $1500 \text{ cal.} \pm 5\%$. Diese Wärmemenge wird entwickelt, wenn 1 Mol Kohlenstoff in Form von aschenfreiem Graphit in eine Kaliummenge eingetragen wird, die größer

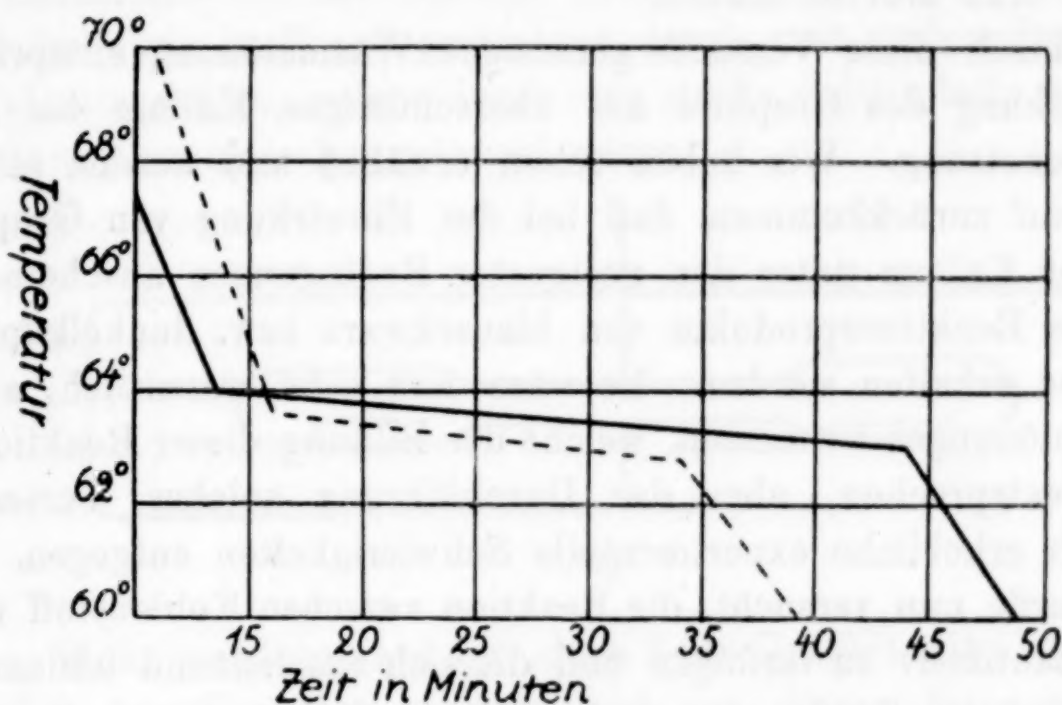


Fig. 2.

ist als die durch die Reaktion verbrauchte Kaliummenge. Die Mengenverhältnisse von Graphit und Kalium waren so bemessen, daß auch nach Eintragen sämtlicher Graphitpastillen ein Kaliumüberschuß verblieb. Dementsprechend gaben die Einzelmessungen unabhängig von der Menge des schon zur Reaktion gebrachten Graphits stets nahezu denselben Wert.

Zu Beginn der Messungen war die Erstarrungskurve des Kaliums ohne Graphitzusatz aufgenommen worden. War nun durch den Graphit eine gewisse Kaliummenge gebunden worden, so mußte dies in einer entsprechenden Verkürzung der Erstarrungskurve durch den Graphitzusatz zum Ausdruck kommen. Die zu erwartende Verkürzung war auch eingetreten, wie aus der Fig. 2 zu erkennen ist, in der die ausgezogene Linie die Erstarrungskurve des Kaliums vor Zusatz von Graphit, und die gestrichelte Linie dasselbe nach Eintragen der gesamten Graphitmenge darstellt. Wohl durch An-

reicherung von Natrium im zurückbleibenden flüssigen Metall wurde bewirkt, daß die Erstarrungstemperatur nicht streng konstant war. Deshalb zeigen die Kurven auch in ihrem mittleren Teil, der bei einem reinen Stoff parallel zur Abszisse verlaufen muß, eine geringe Neigung. Bei Beginn und Ende der Erstarrung treten jedoch starke Richtungsänderungen auf, die erkennen lassen, daß durch den Graphitzusatz die Zeitdauer der Erstarrung von 30 auf 18 Minuten verkürzt wird. Aus dieser Verkürzung der Erstarrungsdauer und den verwendeten Graphit- und Kaliummengen wurde die von einem Mol Kohlenstoff dem Erstarrungsvorgang entzogene Kaliummenge zu annähernd 0,25 Mol berechnet.

Die durch diese Versuche gemessene Wärmetönung entspricht der Einwirkung des Graphits auf überschüssiges Kalium bis zur völligen Benetzung. Wir haben schon erwähnt und werden sofort näher darauf zurückkommen, daß bei der Einwirkung von Graphit auf weniger Kalium unter den geeigneten Bedingungen anscheinend einheitliche Reaktionsprodukte von blauschwarz bzw. dunkelkupferroter Farbe erhalten werden. Es wäre nun sehr wesentlich, auch die Wärmetönungen zu messen, welche der Bildung dieser Reaktionsprodukte entsprechen, aber der Durchführung solcher Versuche stellen sich erhebliche experimentelle Schwierigkeiten entgegen.

Es wurde nun versucht, die Reaktion zwischen Kohlenstoff und Kalium quantitativ zu verfolgen und die sich anscheinend bildenden Produkte einheitlicher Zusammensetzung zu isolieren. Durch direktes Zusammenbringen abgewogener Mengen der Elemente läßt sich dies nicht erreichen, da hierbei keine Produkte einheitlicher Zusammensetzung entstehen. Es war aber schon festgestellt worden, daß die Reaktionsprodukte bei hinreichend starkem Erhitzen das Kalium wieder abgeben und schließlich reiner Kohlenstoff zurückbleibt. Somit mußten Messungen des Kaliumdampfdruckes über den Reaktionsprodukten ausführbar sein. Was die Änderung des Dampfdruckes mit der Zusammensetzung anbetrifft, so sollte er sich, wenn die Reaktionsprodukte feste Lösungen darstellen, stetig, bei gewöhnlichen Adsorptionsvorgängen in Form einer Adsorptionsisotherme und beim Auftreten bestimmter chemischer Verbindungen sprunghaft und unstetig ändern. Aber abgesehen davon, daß sich direkte Messungen der Kaliumpartialdrucke nur sehr schwer ausführen lassen, standen zunächst auch keine einheitlichen Reaktionsprodukte zur Verfügung, sondern diese mußten erst hergestellt werden. Es wurde deshalb in folgender Weise verfahren. In einem evakuierten,

in der Mitte mit einer Verengung versehenen Rohr (Fig. 3) befand sich an dem einen Ende das Alkalimetall-Kohlenstoffsystem zunächst mit einem reichlichen Überschuß von freiem Alkalimetall. Wurde diese Seite auf eine bestimmte Temperatur T_1 erhitzt, so mußte Alkalimetall auf die andere Rohrseite hinüberdestillieren, so daß sich hier Alkalimetall als flüssige Phase niederschlug. Wurde nunmehr auch diese Seite auf einer bestimmten tieferen Temperatur T_2 gehalten, so mußte sich zwischen beiden Seiten ein Gleichgewicht einstellen, bei dem der Dampfdruck des Alkalimetall-Kohlenstoffsystems von der Temperatur T_1 gleich dem Dampfdruck des freien Alkalimetalls von der tieferen Temperatur T_2 war. Die Erhitzung geschah, wie in Fig. 3 gezeichnet, durch zwei aneinander grenzende Widerstandsöfen, welche durch eine starke Asbestplatte mit zentraler Bohrung voneinander getrennt waren.

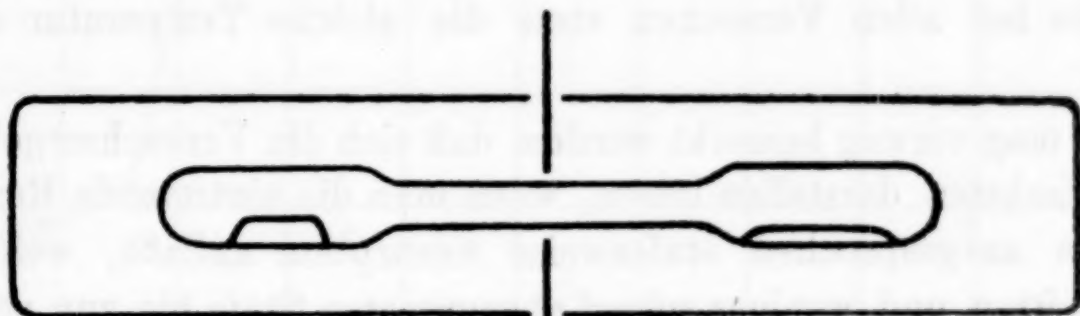


Fig. 3.

Wenn zunächst auf der einen Seite Graphit mit überschüssigem Kalium zur Reaktion gebracht und von diesem Gemenge etwa bei einer Temperatur von 400° abdestilliert wurde, während sich die andere Seite, nach der das Kalium hinüberdestillierte, auf einer Temperatur von 300° befand, dauerte die Einstellung des Gleichgewichts mehrere Stunden. Das Gleichgewicht konnte auch von der anderen Seite her erreicht werden, indem man Alkalimetалldampf zum Kohlenstoff hindestillieren ließ. Doch wurde das Gleichgewicht beim Abdestillieren überschüssigen Alkalimetalls vom Graphit erheblich schneller erreicht, was wohl folgende Gründe hat: Bei der Einwirkung von flüssigem Alkalimetall auf Graphit werden starke Capillarkräfte wirksam, die den Graphit stark aufblättern und ihn hierdurch reaktionsfähiger machen. Destilliert man von einem Graphit, der schon einmal mit einer größeren Menge Alkalimetall zur Reaktion gebracht wurde, das Alkalimetall restlos ab und verwendet diesen Graphit zur Einstellung des Gleichgewichtes, so stellt es sich von beiden Seiten rasch ein. Bei Ruß wird auch ohne Vorbehandlung das Gleichgewicht von beiden Seiten schnell erreicht.

Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurden die Rohre so rasch als möglich abgekühlt, geöffnet und der Inhalt der Kohlenstoffseite mit Wasser zur Reaktion gebracht.¹⁾

Der entwickelte Wasserstoff enthält keine Kohlenwasserstoffe. Die entstandene Aufschlammung von Kohlenstoff wurde abfiltriert, der zurückbleibende Kohlenstoff gewogen, und im Filtrat durch Titration die Menge des an den Kohlenstoff gebunden gewesenen Alkalimetalls ermittelt. In dieser Weise wurden größere Versuchsreihen durchgeführt, bei denen innerhalb einer Versuchsreihe die Temperatur der Kohlenstoffseite stets dieselbe war, während die Temperatur der Alkalimetallseite bei jedem Einzelversuch geändert wurde. Leider war es infolge der Spannungsschwankungen des städtischen Netzes, das in Ermangelung einer Akkumulatorenbatterie als Heizstromquelle benutzt wurde, nicht möglich, auf der Kohlenstoffseite bei allen Versuchen stets die gleiche Temperatur einzuhalten.

Es mag vorweg bemerkt werden, daß sich die Versuchsergebnisse am einfachsten darstellen lassen, wenn man die eintretende Reaktion als eine ausgesprochen stufenweise Adsorption auffaßt, welche in einer dritten und weniger scharf abgegrenzten Stufe bis zur völligen Benetzung führt.

Tabelle 1.

Kalium.

Temperatur		Druck mm Hg	Adsorbens	K-Menge pro g C in g	K-Menge pro Mol C in Mol abgerundet
C	Me				
500°	450°	10,1	Graphit	0,415	0,13
515°	425°	7,6	"	0,386	0,12
500°	385°	3,5	"	0,373	0,11
492°	359°	2,1	"	0,355	0,11
500°	340°	1,6	"	0,198	0,06
511°	310°	0,79	"	0,183	0,06
500°	300°	0,57	"	0,187	0,06
500°	232°	0,03	"	0,189	0,06
489°	190°	0,005	"	0,063	0,02
507°	165°	0,0015	"	0,036	0,01
500°	300°	0,57	Ruß	0,384	0,12

¹⁾ Bei diesem Verfahren wurde das gebundene Alkalimetall quantitativ abgegeben. Komplikationen, auf die am Schluß noch eingegangen wird, traten ein, wenn man auf das Reaktionsprodukt unter Luftausschluß Wasserdampf, der mit indifferenten Gasen verdünnt war, bei Zimmertemperatur unter Vermeidung erheblicher Temperatursteigerungen einwirken ließ.

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe, bei der die Temperatur der Kohlenstoffseite auf etwa 500° gehalten wurde, sind in der Tab. 1 zusammengefaßt. Sie zeigt, daß bei Änderung der Temperaturen des Alkalimetalls in diesem Falle Kalium, von 450° bis 359° , entsprechend den Dampfdrücken¹⁾ von 10,1 bis 2,1 mm, die gebundene Kaliummenge ziemlich unverändert bleibt und im Durchschnitt 0,12 Mol auf 1 Mol C beträgt. Geht man mit der Temperatur des Kaliums tiefer, so wird nur noch die halbe Menge Kalium, nämlich 0,06 Mol, durch den Kohlenstoff gebunden.

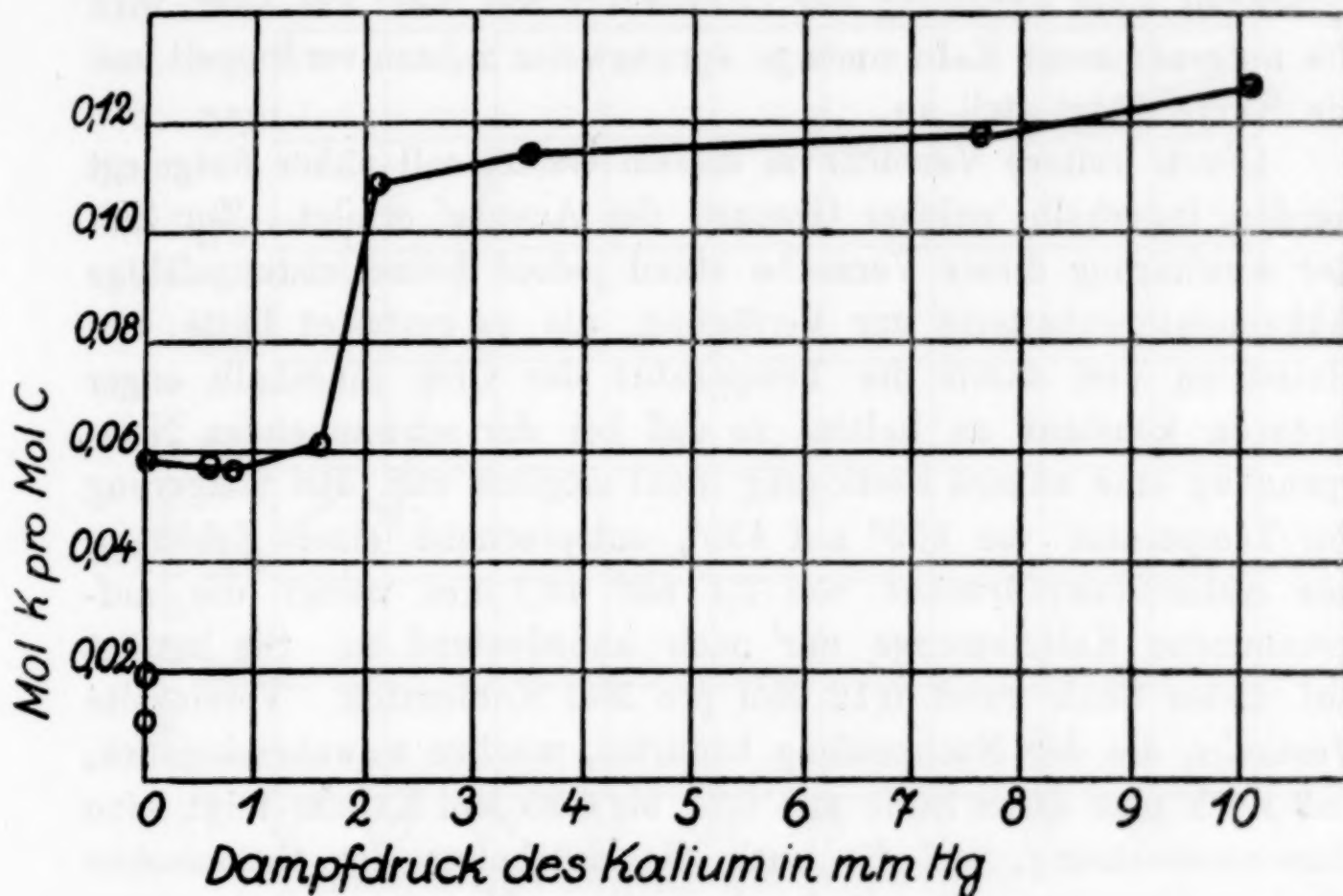


Fig. 4.

Dieses Verhalten wurde beobachtet bei Temperaturen von 340° bis 232° , die Kaliumdampfdrucken von 1,6 bis 0,03 mm entsprechen. Bei den tieferen Temperaturen 190° und 160° , nahm die gebundene Kaliummenge rasch ab. Zuletzt folgt in der Tabelle ein Versuch, bei dem an Stelle von Graphit Ruß verwendet wurde. Dieser hielt doppelt soviel Kalium fest, als durch Graphit unter den gleichen Temperaturverhältnissen gebunden wurde, nämlich 0,12 Mol. Fig. 4 veranschaulicht die Ergebnisse der Tabelle 1 durch graphische Darstellung. Die Menge des gebundenen Kaliums ist hier in Molen

¹⁾ Die Dampfdrucke wurden berechnet nach den Angaben von VAN LAAR, Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten. Verlag von Leopold Voss, Leipzig 1924, Seite 313.

als Ordinate und der Dampfdruck des Kaliums in Millimeter als Abszisse aufgetragen. Die Kurve steigt bei Dampfdrucken von 0 bis 0,03 mm nahezu senkrecht zur Abszisse an, d. h. bei diesen niedrigen Drucken nimmt die aufgenommene Menge Kalium mit dem Druck rasch zu. Von 0,03 bis 1,6 mm, entsprechend den Temperaturen von 232° bis 340° , bleibt die gebundene Kaliummenge praktisch konstant, obwohl der Dampfdruck um mehr als das 50fache gestiegen ist. Sie beträgt auf dieser Stufe 0,06 Mol pro Mol Kohlenstoff. Bei Steigerung des Dampfdruckes von 1,6 auf 2,1 mm, entsprechend einer Erhöhung der Temperatur von 340° auf 359° , wird die aufgenommene Kaliummenge sprunghaft nahezu verdoppelt und die Kurve steigt steil an.

Durch weitere Versuche in diesem Gebiet soll näher festgelegt werden, innerhalb welcher Grenzen der Anstieg erfolgt. Zur Zeit der Ausführung dieser Versuche stand jedoch keine leistungsfähige Akkumulatorenbatterie zur Verfügung, die es gestattet hätte, den Heizstrom und damit die Temperatur der Öfen innerhalb enger Grenzen konstant zu halten, so daß bei der schwankenden Netzspannung eine nähere Festlegung nicht möglich war. Bei Steigerung der Temperatur von 359° auf 450° , entsprechend einer Erhöhung des Kaliumdampfdruckes von 2,1 auf 10,1 mm, steigt die aufgenommene Kaliummenge nur noch unbedeutend an. Sie beträgt auf dieser Stufe rund 0,12 Mol pro Mol Kohlenstoff. Vereinzelt Versuche, die der Nachprüfung bedürfen, machen es wahrscheinlich, daß noch eine dritte Stufe mit 0,24 bis 0,25 Mol Kalium folgt, eine Zusammensetzung, auf die auch die Ergebnisse der thermischen Analyse hinweisen. Sie dürfte der völligen Benetzung, d. h. einem System entsprechen, das mit Kalium von gleicher Temperatur im Gleichgewicht steht.

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe, bei der die Temperatur der Kohlenstoffseite um 100° niedriger gehalten wurde, also etwa 400° betrug, sind in der Tab. 2 niedergelegt. Wie aus dieser hervorgeht, ändert sich bei Dampfdrucken von 1,72 bis 0,4 mm herab, entsprechend den Kaliumtemperaturen von 344° bis 292° die gebundene Kaliummenge nur wenig. Sie beträgt im Durchschnitt 0,12 Mol. Geht man mit Dampfdruck und Temperatur des Kaliums nur wenig tiefer, von 292° auf 279° , entsprechend einer Erniedrigung des Dampfdruckes von 0,4 auf 0,23 mm, so sinkt die gebundene Kaliummenge von 0,12 auf 0,05 bis 0,06 Mol und bleibt hier praktisch unverändert, auch wenn man die Temperatur des Kaliums

bis auf 200° erniedrigt, entsprechend einem Dampfdruck von 0,008 mm. Es ist ein ganz ähnlicher Verlauf wie bei den Versuchen der Tab. 1 vorhanden. Nur liegt der Dampfdruck, bei dem die schnelle Änderung in der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes stattfindet, niedriger, weil die Temperatur der Kohlenstoffseite tiefer ist. In der Fig. 5 sind die in Tab. 2 enthaltenen Ergebnisse graphisch dargestellt. Der obere Teil der Kurve gibt die Zusammensetzungen mit etwa 0,12 Mol Kalium wieder. Der höchste Wert, 0,13 Mol, bildet wohl schon den Übergang zu der Stufe mit 0,24 bis 0,25 Mol.

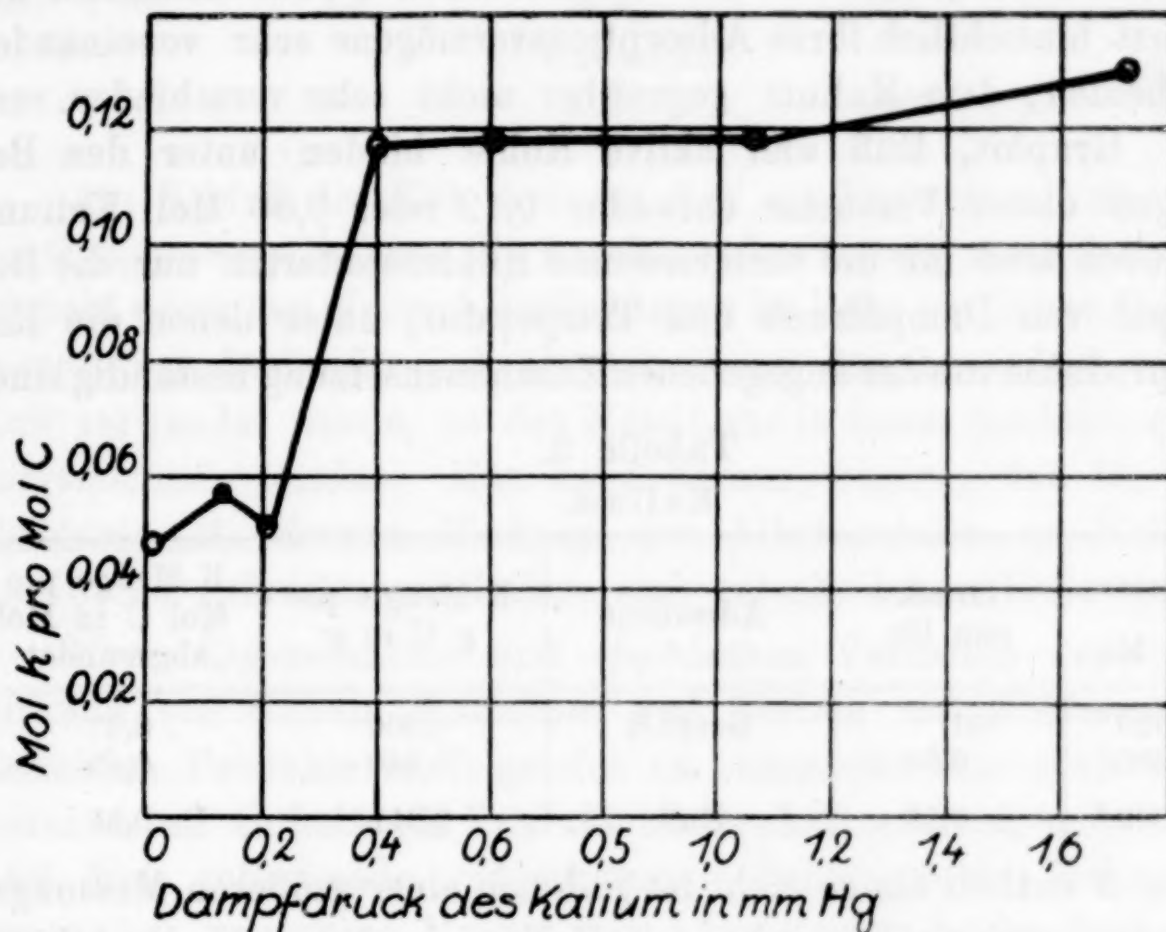


Fig. 5.

Tabelle 2.
Kalium.

Temperatur C	Me	Druck mm Hg	Adsorbens	K-Menge pro	K-Menge pro
				g C in g	Mol C in Mol abgerundet
396°	344°	1,72	Graphit	0,425	0,13
399°	321°	1,06	"	0,386	0,12
388°	302°	0,6	"	0,385	0,12
392°	292°	0,4	"	0,382	0,12
399°	279°	0,23	"	0,165	0,05
397°	268°	0,13	"	0,187	0,06
400°	200°	0,008	"	0,156	0,05
399°	279°	0,23	Ruß	0,222	0,07
390°	261°	0,09	"	0,206	0,06
400°	268°	0,13	Akt. Kohle	0,380	0,12

Es folgt dann der steile Abfall der gebundenen Kaliummenge bei Änderung der Temperatur von 292° auf 279° (0,4 bis 0,23 mm). Bei Drucken von 0,23 bis zu 0,008 mm herab folgen Zusammensetzungen mit 0,05 bis 0,06 Mol Kalium.

Die Tab. 2 enthält außerdem die Ergebnisse einiger Versuche, bei denen Ruß und aktive Kohle an Stelle von Graphit verwendet wurden. Ruß gab hier nahezu dieselben Zahlen wie Graphit unter gleichen Temperaturverhältnissen, während die aktive Kohle doppelt soviel Kalium aufnahm wie Graphit bei derselben Temperatur. Es ist bemerkenswert, daß sich die verschiedenen Kohlenstoffarten, die sich sonst hinsichtlich ihres Adsorptionsvermögens sehr voneinander unterscheiden, dem Kalium gegenüber nicht sehr verschieden verhalten. Graphit, Ruß und aktive Kohle binden unter den Bedingungen dieser Versuche entweder 0,12 oder 0,06 Mol Kalium. Verschieden sind für die verschiedenen Kohlenstoffarten nur die Bedingungen von Dampfdruck und Temperatur, unter denen die Reaktionsprodukte von der angegebenen Zusammensetzung beständig sind.

Tabelle 3.
Kalium.

Temperatur		Druck mm Hg	Adsorbens	K-Menge pro g C in g	K-Menge pro Mol C in Mol abgerundet
C	Me				
663°	590°	101	Graphit	0,900	0,27
450°	300°	0,56	"	0,440	0,13
450°	300°	0,56	Ruß	0,811	0,25

Tab. 3 enthält einige nicht im Rahmen einer größeren Messungsreihe unternommene Versuche mit Kalium, wobei auch Reaktionsprodukte mit etwa 0,25 Mol Kalium erhalten wurden. Mit Natrium wurden nur wenige Versuche ausgeführt, und diese ergaben kein eindeutiges Resultat. Wie schon eingangs erwähnt, reagiert Natrium, wenn überhaupt, mit Graphit sehr viel schwächer als Kalium, und die zugehörigen Temperaturen sind viel höher, so daß auch durch den Angriff des Glases Schwierigkeiten entstehen.

Tab. 4 bringt einige Versuche mit Rubidium und Cäsium. Die Ergebnisse sind den mit Kalium erhaltenen analog. Es wird beabsichtigt, zur weiteren Klärung der Bindungsweise der Alkalimetalle an dem Kohlenstoff Versuchsreihen mit den beiden Metallen durchzuführen. Rubidium und Cäsium sind hierfür besonders geeignet, weil sie einen hohen Dampfdruck haben und bei den in Betracht kommenden niedrigen Temperaturen das Glas wenig angreifen.

Tabelle 4.

Temperatur		Druck mm Hg	Adsorbens	Metall-Menge pro g C in g	Metall-Menge pro Mol C in Mol abgerundet
C	Me				
Rubidium.					
450°	300°	1,2	Graphit	0,840	0,12
450°	300°	1,2	Ruß	0,873	0,12
Cäsium.					
500°	400°	17,5	Graphit	1,382	0,13
450°	300°	1,8	„	1,405	0,13
450°	300°	1,8	Ruß	1,442	0,13
Cadmium.					
637°	507°	12	Ruß	0,0005	

Am Schluß der Tab. 4 findet sich ein Versuch mit einem nicht der Gruppe der Alkalimetalle angehörenden Metall, nämlich Cadmium. Obwohl unter den Versuchsbedingungen im Rohr ein hoher Cadmiumdampfdruck bestand, und als Adsorbens der besonders wirksame Ruß verwendet wurde, ist das Metall nur in kaum merklicher Menge aufgenommen worden. Man kann daraus folgern, daß für die beobachtete stufenweise Bindung der Alkalimetalle an Kohlenstoff spezifische Affinitätsverhältnisse eine entscheidende Rolle spielen.

Über Eigenschaften und chemisches Verhalten der bei Einwirkung von Kalium, Rubidium und Cäsium auf Kohlenstoff entstehenden Produkte ist folgendes zu bemerken: Das etwa 0,12 Mol Alkalimetall enthaltende Produkt ist dunkelkupferrot, und das etwa 0,06 Mol enthaltende blauschwarz. Beide stellen lockere, ausgesprochen pyrophore Massen dar. Die Farben beider Stufen treten oft scharf nebeneinander auf, wenn die Temperaturverhältnisse, unter denen sie entstanden, so waren, daß bei einer kleinen Änderung der Temperatur in bestimmtem Sinne die unter den veränderten Verhältnissen beständigere Stufe mit doppeltem oder halbem Alkalimetallgehalt entstehen mußte. Farbübergänge zwischen den beiden Stufen wurden nicht beobachtet.

Die Menge des gebundenen Alkalimetalls zeigte sich nur vom Kohlenstoffgehalt des verwendeten Graphits abhängig. Ein merklicher Einfluß von Aschengehalt und Herkunft des verwendeten Graphits wurde nicht beobachtet. Der nach Auswaschen oder Abdestillieren des gebundenen Alkalimetalls verbleibende Rückstand unterscheidet sich von dem Ausgangsmaterial nur durch den weitgehenden Zerfall in kleine Teile.

Die hier wiedergegebenen Resultate wurden erhalten, indem, nach Öffnen der Rohre an der Luft, der Inhalt der Kohlenstoffseite in eine Porzellanschale entleert wurde, wobei die lockeren Massen schwach erglühten, und durch Auswaschen mit Wasser, Titration und Wägung des Rückstandes das Verhältniß von Kohlenstoff und Alkalimetall ermittelt wurde. Das Alkalimetall wurde dabei vollständig abgegeben, und das Gewicht des Rückstandes war nahezu gleich dem des Kohlenstoffausgangsmaterials.

Hiervon abweichende Ergebnisse wurden erhalten, wenn der Inhalt der Rohre zunächst nicht mit Luft in Berührung gebracht wurde, sondern mit einem indifferenten, bei Zimmertemperatur mit Feuchtigkeit gesättigtem Gase, wie Wasserstoff oder Stickstoff. Es konnte dies in der Weise bewirkt werden, daß über das eine Rohrende ein von dem indifferenten Gas durchströmter Schlauch geschoben und in diesem die Abschmelzspitze des Rohrs abgebrochen wurde. Nach Abbrechen der anderen Abschmelzspitze wurde dann ein ganz langsamer Gasstrom, der vorher eine Waschflasche mit Wasser passiert hatte, durch das Rohr geleitet. Auf diese Weise wurde eine nennenswerte Erwärmung des Rohrinhalts vermieden. Das so behandelte Reaktionsprodukt hinterläßt nach dem Auswaschen einen Rückstand, der nach Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 150° ein um 25% höheres Gewicht hat, als das Kohlenstoffausgangsmaterial. Er enthält noch etwa 7% Kalium und gibt beim Erhitzen auf über 400° bedeutende Mengen reinen Wasserstoffs und große Wasserdampfmengen ab. War als Ausgangsmaterial Ceylengraphit verwendet worden, so bläht sich der Rückstand beim Erhitzen stark auf, sein scheinbares Volumen gut auf das 20fache vermehrend. Da eine bedeutende Menge Alkalimetall zurückgehalten wird, findet man bei dem in der oben beschriebenen Weise vorsichtig mit Wasserdampf behandelten Produkt eine geringere Menge auswaschbares Alkalimetall. Bei tagelangem Kochen mit Wasser wird ein großer Teil des zurückgehaltenen Alkalimetalls abgegeben. Die hier waltenden Verhältnisse bedürfen noch der Klärung.

Überblickt man die Gesamtheit der beobachteten Wechselwirkungen zwischen Graphit, Ruß, aktiver Kohle und den Alkalimetallen, so scheinen sich diese als ausgesprochen stufenweise verlaufende Adsorptionsvorgänge darzustellen, bei denen beträchtliche Adsorptionsaffinitäten wirksam sind, und die in einer dritten, weniger ausgeprägten Stufe bis zur völligen Benetzung führen. Die beabsichtigte Durchführung von Versuchen zur genaueren Abgrenzung

der Existenzgebiete der verschiedenen Reaktionsprodukte und die Ausdehnung der Versuche auf andere Alkalimetalle müssen ergeben, ob eine exakte Darstellung als stufenweise Adsorption möglich ist. Nimmt man an, daß es sich hier um Adsorptionsvorgänge handelt, so bleibt es auffallend, daß die verschiedenen Kohlenstoffarten, die sonst ein sehr verschiedenes Adsorptionsvermögen haben, sich hier kaum unterscheiden. Es mag noch hervorgehoben werden, daß die adsorbierten Mengen in Mol des adsorbierten Kaliums, pro Mol Adsorbens betrachtet ungewöhnlich groß sind.

Zusammenfassung.

Kalium, Rubidium und Cäsium wirken auf Kohlenstoff in Form von Graphit, Ruß und aktiver Kohle lebhaft ein. Die Einwirkung gibt sich kund durch den Zerfall der verwendeten Kohlenstoffmaterialien und durch Wärmeentwicklung. Es können Produkte isoliert werden, deren Zusammensetzung für bestimmte Gebiete von Druck und Temperatur praktisch konstant ist. Die gebundene Alkalimetallmenge ändert sich etwa im Verhältnis von 1:2:4; oder 1 Mol Alkalimetall wird gebunden von etwa 16 oder 8 oder 4 Mol Kohlenstoff. Hierbei ist die letzte, der völligen Benetzung entsprechende Stufe am wenigsten abgegrenzt.

***Greifswald,** Chemisches Institut der Universität, Abteilung für physikalische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1926.

Bemerkungen zur Ferroeisenbestimmung.

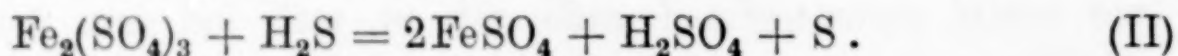
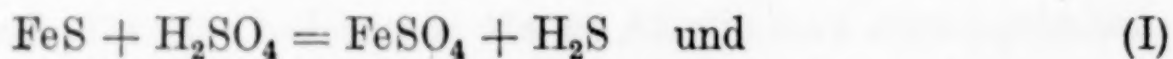
Von E. DITTLER.

Mit einer Figur im Text.

Es ist bekannt, daß bei der Bestimmung des Eisenoxyduls in Gesteinen Schwierigkeiten bestehen, die besonders unangenehm werden, wenn, wie dies bei den Meteoriten der Fall ist, neben größeren Mengen von in Säure zersetzlichen Sulfiden der Ferroeisengehalt der Silicate bestimmt werden soll.¹⁾ Da aber nahezu sämtliche Gesteine, wenn auch oft nur in Spuren Sulfide (Pyrit, Magnetkies) enthalten, gewinnt diese Frage auch für die Petrographie erhöhte Bedeutung.

Dies war schon L. L. DE KONINCK²⁾, H. N. STOKES³⁾ und J. H. L. VOGT⁴⁾ bekannt, und die ganze Frage hat in der neuen Auflage des Werkes von W. F. HILLEBRAND⁴⁾ eine ausführliche Diskussion erfahren.

Die in Säure zersetzlichen Sulfide erhöhen in doppelter Weise den Ferroeisengehalt, indem einerseits das sulfidische Eisen Oxydation erfährt, andererseits der sich hierbei entwickelnde Schwefelwasserstoff die äquivalente Menge Ferrioxyd reduziert nach folgenden beiden Gleichungen:



Hierbei wird nach Maßgabe des im Gestein vorhandenen dreiwertigen Eisens der Sulfidschwefel oxydiert unter Bildung einer dem Fe''' entsprechenden Ferroeisenmenge außer derjenigen, die aus den

¹⁾ Auch Vanadin erhöht den Ferroeisengehalt, doch läßt sich derselbe nach den Ausführungen W. F. HILLEBRANDS leicht korrigieren, wenn man die Zahl für V_2O_3 kennt. W. F. HILLEBRAND, *The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks*, Washington 1919, p. 202.

²⁾ *Ann. soc. géol. Belgique* 10 (1882–1883), 101; *Z. anorg. Chem.* 26 (1901), 123.

³⁾ *Am. Journ. Sci.* [4] 12 (1901), 414.

⁴⁾ *Z. prakt. Geol.* 1899, 250.

Sulfiden selbst entsteht¹⁾; da 1 Grammatom S, wenn es sich zu SO_3 oxydiert, 3 Atome O benötigt, die, wenn sie dem Fe_2O_3 entzogen werden, 6 Mol Ferroeisen ergeben ($3\text{Fe}_2\text{O}_3 = 6\text{FeO} + 3\text{O}$), so wird für je 0,1% S ein Fehler im Ferroeisengehalte von 1,35%, und im Falle der S in Form von H_2S ausgetrieben und vollständig reduziert wird, ein Fehler bis zu 1,8% entstehen.

Diese Zahlen gelten nach den Berechnungen W. F. HILLEBRAND's allerdings nur für das MITSCHERLICH'sche Verfahren der Ferroeisenbestimmung, bei welchem der Schwefelwasserstoff vollständig im Reaktionsgebiete verbleibt, aber in abgeschwächtem Maße haben sie auch für das Flußsäureverfahren Bedeutung, besonders dann, wenn nicht im Kohlensäurestrom gearbeitet wird.

Angenommen, wir hätten z. B. ein Gestein, das 10,50% Eisenoxydul, 4,48% Ferrioxyd und 0,50% Magnetkies enthält, dem wir der Einfachheit halber die Formel FeS geben wollen; der Ferroeisenwert würde nun bei der Auflösung in Schwefel-Flußsäure folgende Veränderung erfahren: Aus dem Magnetkies gelöstes Eisen würde einen Ferroeisenwert von 0,41% ergeben, außerdem würde unter der Annahme, daß der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff restlos durch Ferrisulfat oxydiert würde, bei 1 g Einwage 0,0091 g Fe_2O_3 zu 0,0082 g FeO umgesetzt werden, wodurch der wahre Ferroeisengehalt eine weitere Steigerung um 0,82% erführe, so daß schließlich ein scheinbarer Ferroeisenwert von 11,73 statt 10,50% resultierte, während andererseits der Wert für Ferrioxyd von 4,48 auf 3,57% erniedrigt würde. Dieser durch die Sulfide entstehende Fehler steigt überdies mit wachsendem Gehalte an Sulfid sowohl wie an Ferrisalz, und bedingt Unsicherheiten in der Ferroeisenbestimmung, die verbesserungsbedürftig scheinen.

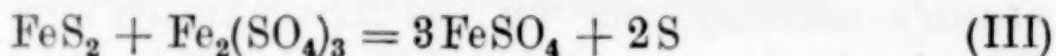
M. DITTRICH²⁾ hat den störenden Einfluß im Gestein vorhandener Schwefelverbindungen auf die Ferroeisenbestimmung zwar nur auf die in Salzsäure löslichen Sulfide zu beschränken versucht, doch wurde insbesondere von H. N. STOKES der Nachweis erbracht, daß bei Gegenwart eines Ferrisalzes auch der Pyrit sehr merklich gelöst

¹⁾ Eine geringe Oxydation von im Gestein vorhandenen Sulfiden tritt nach den Untersuchungen von J. JOHNSTON und E. T. ALLEN überdies schon beim Vermahlen des Gesteines im Achatmörser ein: $\text{FeS} + 3\text{O}_2 = \text{FeSO}_4 + \text{SO}_2$. Dieser Fehler wird aber offenbar durch die gleichzeitig statthabende Oxydation der Ferroeisensilicate ausgeglichen. *Z. anorg. Chem.* 69 (1910), 104.

²⁾ Anleitung zur Gesteinsanalyse, S. 76, Leipzig 1905.

wird, wodurch der scheinbare Ferroeisenwert eine weitere beträchtliche Erhöhung erfahren kann.

Über den Einfluß des Pyrits auf die Ferroeisenbestimmung wurden von W. F. HILLEBRAND eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, die den Beweis erbrachten, daß dieses Mineral bei Gegenwart bis zu 4% Fe_2O_3 im Gestein keinen merkbaren Einfluß auf die FeO-Bestimmung ausübt, obwohl man nach der Gleichung



einen solchen erwarten sollte; offenbar erfolgt bei Mangel an Sauerstoff oder anderen Oxydationsmitteln keine Zersetzung dieses Minerals, und eine Korrektur auf Grundlage obiger Gleichung wäre daher nicht in Anrechnung zu bringen, vorausgesetzt, daß nach der J. P. COOKE'schen Methode gearbeitet wird. Wie die Versuche W. F. HILLEBRAND's zeigen, ist dieser Einfluß des Pyrits nur dann gegeben, wenn entweder der Pyrit sehr fein gepulvert, oder beträchtlich größere Mengen Ferrieisen vorhanden sind¹⁾, die den gesteinsbildenden Mineralien im allgemeinen jedoch fehlen.

Sehen wir zunächst vom Pyrit ab, so hätten wir bei Gegenwart zersetzlicher Sulfide, wie die Erfahrung gezeigt hat, im wesentlichen drei Fälle zu unterscheiden:

I. Der gesamte bei der Zersetzung der Sulfide entwickelte Schwefelwasserstoff wird ausgetrieben, bevor noch eine Einwirkung auf das etwa vorhandene Ferrieisen statthat; dies ist der von W. F. HILLEBRAND als für die Praxis gewöhnlich angenommene Fall.

II. Der gesamte Schwefelwasserstoff wird durch dreiwertiges Eisen oxydiert und eine diesem Gase äquivalente Menge Fe^{+++} zu Fe^{++} reduziert.

III. Ein Teil des aus den Sulfiden entwickelten Schwefelwasserstoffs wird ausgetrieben, ein anderer, unbestimmt großer Teil wird oxydiert und beeinflusst in unbekannter Weise den Ferroeisengehalt.

¹⁾ W. F. HILLEBRAND schreibt in der neuen Auflage seines Werkes „The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks“ S. 201, 1919, hierüber folgendes: Pyrite, in the quantities usually met with in igneous rocks, is probably without serious effect on the ferrous-iron determination by any of the hydrofluoric-acids methods. This sulphide is very resistant toward attack in the absence of oxygen, as is shown by the fact that if present in any quantity it can be recognized readily in the residue after titration.... Die hierüber ausgeführten Versuche siehe l. c. S. 201 ff.

Im ersten Fall ist eine Korrektur leicht anzubringen, indem man aus dem ermittelten Sulfidschwefelgehalt die äquivalente Menge FeO berechnet und vom Ferroeisenwerte in Abrechnung bringt. Denn mit Ausnahme von gewissen Meteoritenmineralien (Troilit, Daubréelith, Oldhamit usw.) ist aller Sulfidschwefel an Magnetkies gebunden.

Im zweiten Falle wäre eine Korrektur des Ferroeisenwertes durch eine gewichtsanalytische Bestimmung des sulfidischen Schwefels unter Umrechnung desselben nach der Reaktion: $2\text{Fe}^{+++} + \text{S}'' = 2\text{Fe}^{++} + \text{S}$ möglich.

Im dritten Falle kann nur eine Teilkorrektur angebracht werden, die dem nicht ausgetriebenen und oxydierten Schwefelwasserstoffanteil entsprechende Menge Ferroeisen läßt sich stöchiometrisch nicht berechnen.

Bei dem ziemlich bedeutenden Gehalt an Magnetkies in den basischen Gesteinen der Gabbrofamilie (Gabbro, Norit, Melaphyr, Basalt), sowie den daraus hervorgehenden kristallinen Schiefern (Hornblendeschiefer, Amphibolit, gewisse Gneisse) sind die aus der Anwesenheit des Magnetkies sich ergebenden Fehler nicht ohne Bedeutung und, wie die Erfahrung gezeigt hat, nur dann ohne Belang, wenn der Gehalt an den zersetzlichen Sulfiden nicht mehr als 0,2 g in 100 g Gestein beträgt.

Bei einem Gehalt von mindestens 0,3% Magnetkies wird der Fehler aber bereits merkbar und sind gleichzeitig größere Mengen Fe_2O_3 zugegen, so müssen die sich hieraus ergebenden Unstimmigkeiten berücksichtigt werden.

Für die Analyse der Meteoriten gewinnt die hier angestellte Betrachtung aber noch erhöhte Bedeutung, weil die Bestimmung des Eisenoxyduls sowohl als auch die Ermittlung des metallischen Eisens in erster Linie von einer möglichst genauen Feststellung der Schwefelzahl abhängt; die Bestimmung beider Bestandteile erfolgt nach der üblichen Methode aus der Gesamteisenbestimmung unter Berücksichtigung des vorhandenen Sulfidschwefels; es ist ohne weiteres klar, daß bei einem allenfalls eintretenden Verlust durch Entweichen von Schwefelwasserstoff nach der üblichen Aufschlußmethode mit Säure, die Genauigkeit sowohl der Bestimmung des in Meteoriten so wichtigen Metallgehaltes, als auch die Richtigkeit der FeO-Zahl in den dunklen Silicaten leiden muß. Wie aus den in Tabelle 1 und 2 eingetragenen Versuchsergebnissen hervorgeht, erhöht der bei der Schwefelbestimmung gemachte Fehler die indirekt bestimmten Zahlen für das

Metall und Eisenoxydul ganz beträchtlich, wodurch sich auch andererseits das Verhältnis $\text{Fe}:(\text{Ni} + \text{Co})$ zugunsten des ersteren verschiebt und fehlerhaft wird.

Gelegentlich der chemischen Untersuchung des Meteoriten von Lanzenkirchen, Niederösterreich, hat es sich für die Bestimmung des metallischen Eisens als zweckmäßig erwiesen, neben der üblichen Bestimmungsmethode ein zweites, genaueres Verfahren zur Ermittlung des Schwefels anzuwenden, das gestattet, den sulfidischen Schwefel direkt zu ermitteln; die Methode ist in der analytischen Praxis z. B. zur Ermittlung des Schwefelgehaltes im Lapurstein bekannt, muß aber entsprechend den sehr kleinen Mengen an Sulfid in Meteoriten und Gesteinen einige wesentliche Abänderungen erfahren, und kann dann neben der Gesamtschwefelbestimmung (Aufschluß vermittelt Natriumcarbonat und Kaliumnitrat) zur Feststellung auch von Sulfid neben Sulfatschwefel benutzt werden.

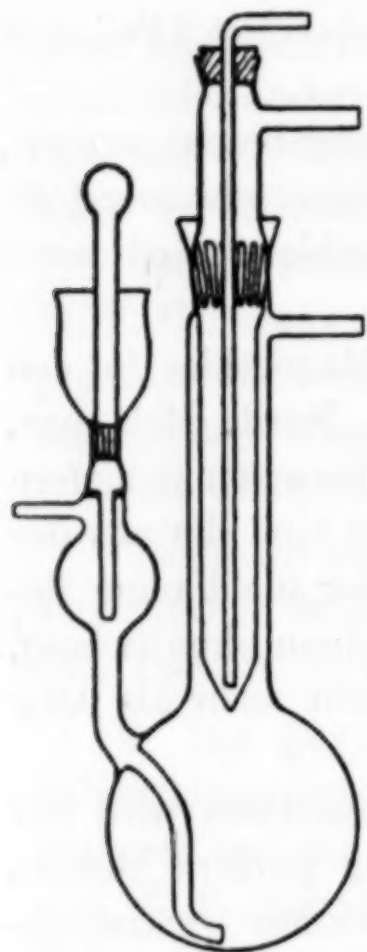


Fig. 1.

Für die praktische Ausführung muß kurz folgendes beachtet werden: Man bringt mindestens 4—5 g des Gesteins oder 1 g des Meteoriten, in dem der Sulfidschwefel bestimmt werden soll, fein zerrieben in ein für diesen Zweck angepaßtes, höchstens 200 cm³ fassendes Corleiskölbchen¹⁾ (Fig. 1), das man zweckmäßig mit einem KIPP'schen Kohlensäureentwickler und einer Waschflasche, welche etwas Kaliumpermanganatlösung oder CuCl_2 -Lösung zur Oxydation von eventuell vorhandenem H_2S aus dem Marmor des KIPP'schen Kohlensäureentwicklers enthält, verbindet. Nachdem man die Luft vollständig durch Kohlensäure verdrängt hat, läßt man durch den

¹⁾ In der Stahlanalyse findet dieser Apparat, jedoch in größeren Dimensionen zur Bestimmung des C Verwendung. Statt des Corleiszersetzungscolbens kann auch ein gleichvolumiges Rundkölbchen aus schwer schmelzbarem Glas mit Aufsatzkühler und einem mit Tropftrichter versehenen Gaseinleitungsrohr verwendet werden. Das die Kohlensäure zuführende Rohr muß jedenfalls bis an den Boden des Kölbchens reichen. Je kleiner die zu bestimmenden Schwefelmengen, um so kleiner soll das Kölbchen sein.

Tropftrichter 50 cm³ H₂SO₄ (1:1)¹⁾ oder HCl (D. 1,19) in den Zersetzungskolben, anfangs nur tropfenweise, hinzufließen, damit die Gasentwicklung eine möglichst langsame ist, später erwärmt man schwach mit kleiner Flamme und leitet das Gas durch ein mit einer engen Spitze versehenes Rohr in ein oder zwei 250 cm³ fassende Erlenmeyerkölbchen, die mit je 100—150 cm³ H₂O₂ (3%ig) und 60 cm³ Ammoniak gefüllt sind.²⁾

In der Vorlagenflüssigkeit wird nun aller Schwefelwasserstoff rasch zu Schwefelsäure oxydiert. Sobald die Gasentwicklung beendet ist (Prüfung mit Bleiacetatzpapier), öffnet man, um ein Zurücksteigen zu vermeiden, den Hahn des Tropftrichters, kocht noch einige Minuten und spült schließlich das Einleitungsrohr mit destilliertem Wasser ab. Die Flüssigkeit in der Vorlage wird zur Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds und Entfernung der Kohlensäure zum Sieden erhitzt und nun mit BaCl₂ der Schwefel gefällt³⁾; man gibt, wenn nur Spuren S vorhanden sind, einige Kubikzentimeter Ammoniak zu, versetzt mit HCl, bis eine deutlich saure Reaktion entsteht, kocht nochmals auf, läßt vollständig absitzen, filtriert durch ein Barytfilter, wäscht mit heißem, HCl-haltigen Wasser, dann mit heißem Wasser allein aus, glüht und wägt. Die Zersetzung des Magnetkieses nach diesem sehr raschen und einfachen Verfahren ist eine vollständige.

Tabelle 1.
Meteorit von Lanzenkirchen.

Metallischer Anteil	Gesamteisen	FeO im Silicat	Fe im Troilit	Metallisches Eisen
Probe 1 (dunkel)	37,63	8,72 ⁴⁾	a) 4,04 ⁵⁾ b) 4,23 c) 4,24	a) 26,82 ⁶⁾ b) 26,63 c) 26,62
Probe 2 (hell)	64,10	3,05	a) 1,89 b) 2,12 c) 2,12	a) 59,84 b) 59,61 c) 59,61

¹⁾ Besser wäre HCl (D. 1,19), doch soll analog der Ferroeisenbestimmung womöglich mit H₂SO₄ gearbeitet werden.

²⁾ Als H₂O₂ verwende man nicht das sogenannte „medicinale“, da dieses H₂SO₄ enthält, sondern Perhydrol von E. MERCK, das man sich entsprechend verdünnt.

³⁾ Über die Fällung des Schwefels bei Gegenwart von Ammoniumsalzen siehe A. CLASSEN, Handbuch der analytischen Chemie II, S. 36, 1920.

⁴⁾ Berechnet aus der Analyse der HCl-löslichen Silicate des nichtmetallischen Anteiles.

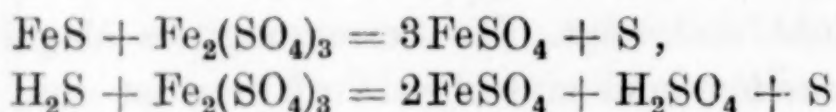
⁵⁾ Indirekt bestimmt aus dem Schwefelgehalt der Probe: a) nach der üblichen Methode, b) und c) im Corleiskölbchen.

⁶⁾ Restbestimmung aus ¹⁾ und ²⁾.

Tabelle 2.

Nicht-metallischer Anteil	Gesamt-Fe ₂ O ₃	FeO an Silicat und Troilit gebunden	Fe im Troilit	Metal-lisches Eisen	FeO im Silicat
Probe 1 (dunkel)	23,19	20,26 ¹⁾	a) 2,87 ²⁾ b) 3,19 c) 3,20	2,36 ³⁾	a) 13,53 ⁴⁾ b) 13,12 c) 13,11
Probe 2 (hell)	20,94	18,81	a) 2,84 b) 3,08 c) 3,10	1,30	a) 13,49 b) 13,17 c) 13,16

Für die Analyse von Meteoriten mit verhältnismäßig großem Sulfid- und gleichzeitig geringem oder fehlendem Ferrieisengehalt kann die oben angeführte Methode ohne weiteres Anwendung finden, und sie gibt, wie die Versuchsergebnisse b und c in Tabelle 1 und 2 zeigen, gute und übereinstimmende Resultate; aber auch in der Gesteinsanalyse kann die Methode zur Korrektur des Ferroeisenwertes herangezogen werden. Hier muß allerdings ein Umstand Berücksichtigung finden, der bei Meteoriten nicht beachtet zu werden braucht! Bei Gegenwart von Ferrieisen könnte entsprechend den beiden Gleichungen:



ein Teil des aus den zersetzlichen Sulfiden ausgetriebenen Schwefelwasserstoffgases der Bestimmung entzogen werden, wodurch die Verwendbarkeit der Methode wesentlich eingeschränkt würde. Wie eine Anzahl von Versuchen zeigt, ist dies auch tatsächlich der Fall, wenn Magnetkies längere Zeit auf eine wäßrige Ferrisulfatlösung einwirkt, bei der Ferroeisenbestimmung in Gesteinen muß jedoch das Ferrisulfat erst gebildet werden, und wenn für eine rasche Entfernung des Schwefelwasserstoffs in statu nascendi gesorgt wird, wird die Reduktion der Ferrisalze so geringfügig sein, daß ein Verlust an diesem Gase nicht oder nur in Sparen eintreten kann.

Diese Frage sollte im folgenden geprüft werden:

Die zur Ausführung der Versuche benutzten Sulfide, Pyrit und Magnetkies, waren ausgesuchte Proben und wurden vor ihrer Verwendung gereinigt und analysiert.

¹⁾ Aus der Ferroeisenbestimmung direkt ermittelt.

²⁾ Indirekt bestimmt aus dem Schwefelgehalt der Probe: a) nach der üblichen Methode, b) und c) im Corleiskölbchen.

³⁾ Berechnet aus dem Ni- und Co-Gehalt des metallischen Anteiles.

⁴⁾ Restbestimmung aus ¹⁾, ²⁾ und ³⁾.

Der Magnetkies stammte von Bodenmais und enthielt nach dem Auswaschen mit 20%iger Salzsäure, Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen im Kohlendioxydstrom im Vakuumexsiccator 38,76% S entsprechend 60,67% Fe (0,71% SiO_2), der Pyrit von der Insel Elba enthielt nach der Reinigung des zur Analyse verwendeten Pulvers 52,22% S.

Für eine weitere Reihe von Versuchen wurde absichtlich ein Gemenge von beiden Mineralien, wie ein solches im Magnetkies von Drammen vorlag, gewählt; dieses Gemenge enthielt:

S an Magnetkies gebunden	23,06%
S an Pyrit gebunden	6,84 „

ferner 46,29% Fe entsprechend 63,37% Magnetkies, 12,62% Pyrit, Rest Gangart (Quarz).

In zwei Versuchen wurde zunächst ein Gesteinspulver (Amphibolit von Kammegg) mit dem Magnetkies-Pyritgemenge innig gemischt, so zwar, daß das eine Mal die Menge der zugesetzten Sulfide $0,0328 \text{ g} = 1,09\%$, das andere Mal $0,0732 \text{ g} = 2,44\%$ betrug. In beiden Fällen bestimmte man nach Behandlung mit HCl (D. 1,19) im Corleiskölbchen den ausgetriebenen Schwefelwasserstoff als auch die durch Oxydation vermittle Salpetersäure in der Rückstandsflüssigkeit entstandene, dem gelösten Pyrit zugehörige Schwefelsäure. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden:		Berechnet:	
	1.	2.	1.	2.
S ¹⁾	0,0076	0,0169	0,0076	0,0168
SO ₄ '' ²⁾	0,00089			0,0015

Es gelingt sonach vermittle der oben beschriebenen Methode, den an den zersetzlichen Magnetkies gebundenen Schwefel quantitativ auszutreiben und zu bestimmen.³⁾ Weiter erkennt man, daß, wenn Oxydation vermieden wird, praktisch sich nur Spuren des Pyrits nach Gleichung (III) umsetzen, in Versuch 2 z. B. etwa $\frac{1}{10}$ der tatsächlich vorhandenen Pyritmenge; eine der gelösten Pyritmenge entsprechende, am FeO-Werte angebrachte Korrektur würde kaum 0,02% betragen und kann bedenkenlos vernachlässigt werden.

¹⁾ S als H_2S ausgetrieben.

²⁾ S in der Rückstandsflüssigkeit als SO_4'' gefällt.

³⁾ Entsprechend der Formel Fe_7S_8 bleibt hierbei etwa $\frac{1}{8}$ des vorhandenen Schwefels frei zurück.

Der Versuch gelingt auch mit noch wesentlich geringerem Schwefelgehalt als oben angegeben; 3 g Amphibolit von Kammegg wurde nur 0,01 g = 0,3% Magnetkies (Bodenmais) zugesetzt und gefunden:

	Gefunden:	Berechnet:
S	0,00238 g	0,00231 g

Die Differenz liegt innerhalb der Versuchsfehler; es ist somit der gesamte an Magnetkies gebundene Schwefel wieder gefunden worden.

Das Magnetkies-Pyritgemenge von Drammen mit einem Gesamtsulfidschwefelgehalt von 29,90% wurde feinst gepulvert, von Oxydationsprodukten, wie oben beschrieben, befreit und in einem zweiten Versuche mit 0,8991 g (= 7,84% Fe_2O_3) des Salzes $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{ aq}$ in wäßriger Lösung in dem früher beschriebenen Apparat im Kohlensäurestrom eine Stunde mit 25 cm³ Schwefelsäure (1:1) behandelt; nach Fällung des zu Schwefelsäure oxydierten Schwefelwasserstoffs fand man im Vorlagekölbchen:

	Gefunden:	Berechnet:
BaSO_4	0,9730 g	1,6786
S	0,1337	0,2306

Trotz reichlichem Vorhandensein von Ferriion wurde sonach auch hier der größte Teil des am Magnetkies gebundenen Schwefels als Schwefelwasserstoff ausgetrieben, aber der Vorgang verläuft nicht mehr quantitativ und es resultiert ein beträchtlicher Schwefelverlust von 4,20%.

Wenn man hingegen an Stelle von Magnetkies Pyrit allein zum Versuche bringt, und statt des Gesteinspulvers diesen mit der stöchiometrisch berechneten Menge einer verdünnten wäßrigen Ferrisulfatlösung [0,1200 g Pyrit, Elba, mit 0,9644 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{ aq}$ im Corleiskölbchen erhitzt, wie bei einem Gesteinsaufschluß etwa 1 Stunde lang, so setzt augenblicklich die Reaktion nach Gleichung (III) (S. 266) ein, und schon nach kurzer Zeit ist Fe^{++} -Ion in der Lösung nachzuweisen. Nach einstündiger Behandlung im Corleisapparat fand sich in der alkalischen Wasserstoffsuperoxydlösung nicht die geringste Spur Schwefel; die Reaktion geht also tatsächlich im Sinne der Gleichung (III) vor sich, d. h. der Pyrit wirkt nur als Reduktionsmittel auf das reichlich vorhandene Ferriion.

Die Rückstandsflüssigkeit wurde nach dem Abfiltrieren des Ungelösten und Versetzen mit 50 cm³ REINHARDT'schem Reagens mit n/100- KMnO_4 (1 cm³ = 0,000557 g Fe) titriert und verbrauchte

29,50 cm³ 0,0165 g Fe.

Da das Gemenge 0,1743 g Fe enthielt, das nach Gleichung (III) sämtlich in der Ferroform wiedergefunden werden müßte, so ist nur etwa $\frac{1}{10}$ der vorhandenen Pyritmenge umgesetzt worden, trotzdem das Mineral fein gepulvert zum Versuch gebracht worden war.

Da das Ferrisulfat in wäßriger Lösung zum großen Teile in freie Säure und kolloid gelöstes Eisenoxyd hydrolytisch gespalten ist, so hängt die Reduktion des Pyrits in letzter Linie vom Ionisierungsgrade der Ferrisulfatlösung ab; in der mit konzentrierter Schwefel- und Flußsäure versetzten Auflösung eines Gesteins wird die Bildung und Dissoziation der Ferrisalze stark zurückgedrängt sein, wodurch die Reduktionsgefahr, die, wie aus dem obigen Versuche hervorgeht, bei der kurzen Versuchsdauer einer Stunde an und für sich gering ist, wesentlich vermindert wird. Pyrit hat also praktisch wohl keinen Einfluß auf die Ferroeisenbestimmung.

Wir wollen nun schließlich noch untersuchen, wie sich Gemische von magnetkieshaltigen Gesteinen mit kleinen Mengen Fe_2O_3 (nicht über 5%) in Hinsicht ihrer Ferroeisenbestimmung verhalten, wenn der bei der Zersetzung vermittlels Säure entwickelte Schwefelwasserstoff im Reaktionsgefäße verbleibt, und weiter die Frage erörtern, unter welchen besonderen Umständen sich in der Praxis der Gesteinsanalyse eine Korrektur des Ferroeisenwertes empfiehlt.

In der Tabelle 3 sind unter A und B (Rubrik I—III) zwei Versuchsreihen eingetragen, die eine (B) ausgeführt unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln in einer Atmosphäre von Kohlensäure (Methode J. P. COOKE), die zweite (A) derart, daß das Gas durch ein etwa 14 cm langes und 4 mm (lichte Weite) weites Platinröhrchen¹⁾ durch einen der COOKE'schen Anordnung gemäß aufgestellten, oben abgesprengten Glastrichter in den Platintiegel selbst geleitet wurde; das Röhrchen reichte bis auf den Tiegelboden und konnte zweckmäßig zu gleicher Zeit als Spatel verwendet werden, wobei die aufsteigenden Kohlensäurebläschen den Schwefelwasserstoff austreiben und ein Festpacken der Substanz am Tiegelboden verhindern.

¹⁾ Die abgeänderte PRATT'sche Methode (W. F. HILLEBRAND, l. c. S. 177), die Kohlensäure seitlich unter dem Deckel in den Tiegel zu leiten, ist umständlich, verhindert nicht den Zutritt des Luftsauerstoffs und schützt auch keineswegs vor Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch Ferrieisen.

Tabelle 3.

Gestein	I		II % FeO bei Zu- satz von % Magnetkies					III % Differenz gegen den wahren FeO- wert				IV g S bestimmt im Corleis- apparat ³⁾				V Äquivalente Menge FeO in g				VI FeO-Werte korrigiert				Anmerkung
	FeO	Fe ₂ O ₂	0,5	1	2	5	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4		
Amphibolit Kammegg	10,50 4,48		A ¹⁾ 10,88	11,26	11,92	14,35	0,38	0,76	1,42	3,85	0,0072	0,0140	0,0290	0,0731	0,0161	0,0314	0,0649	0,1635	10,48	10,48	10,30	10,27	Zersetzung d. Magnetkies mit HCl 1, 19	
Schiefergneis Kremstal	3,63 0,17		A	3,99	4,36	5,03	7,44	0,36	0,73	1,40	3,81	0,0070	0,0141	0,0292	0,0729	0,0157	0,0315	0,0654	0,1633	3,59	3,58	3,41	3,36	wie bei Amphibolit
Granulit Wanzenuau	0,97 0,42	A	1,34	1,74	2,36	4,87	0,37	0,77	1,39	3,90	0,0071	0,0139	0,0292 0,0250 ⁴⁾	0,0729 0,0698 ⁴⁾	0,0159 0,0159 ⁴⁾	0,0311	0,0654 0,0560 ⁴⁾	0,1633 0,1564 ⁴⁾	0,94	0,96	0,74 0,96 ⁴⁾	0,79 0,96 ⁴⁾	wie bei Amphibolit ⁴⁾ S. Anmerk. 4)	
		B	1,36	1,77	2,38	4,90	0,39	0,80	1,41	3,93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

¹⁾ A, CO₂ in die Aufschlußflüssigkeit geleitet. — ²⁾ B, in CO₂-Atmosphäre nach dem Verfahren J. P. Cooke.
³⁾ Ermittelt in je 4 g Gesteinspulver. — ⁴⁾ Mit Schwefelsäure 1 : 1 im Corleiskölbchen behandelt.

Je 1 g einer von Schwefel frei befundenen Gesteinsprobe — Amphibolit von Kammegg¹⁾, Schiefergestein vom Kremstal²⁾ und Granulit von Wanzenau³⁾ — wurde mit frischem analysiertem Magnetkies (Bodenmais) innigst gemischt, so zwar, daß der Gehalt daran je 0,5, 1, 2 und 5% betrug, und die Ferroeisenbestimmung durch Titration mit $n/10\text{-KMnO}_4$ ($1\text{ cm}^3 = 0,004997\text{ g Fe}$) in der üblichen Weise⁴⁾ vorgenommen.

Zunächst ergibt sich das interessante Resultat, daß die unter B angeführten Werte durchwegs etwas höher sind als die unter A angegebenen; ist die Menge des Ferrieisens im Gestein klein, wie in der Reihe Schiefergneis und Granulit, so führen beide Methoden zu nahezu gleichen FeO-Zahlen; die Werte liegen dann noch innerhalb der Fehlerquelle. Bei Amphibolit mit 4,48% Fe_2O_3 betragen die Differenzen für FeO bei 1... 0,13%, 2... 0,18%, 3... 0,24% und bei 4... 0,30%. Offenbar sind diese Unterschiede weniger auf eine in Versuchsreihe A statthabende Oxydation durch den Luftsauerstoff zurückzuführen, der wohl nach beiden Methoden genügend abgehalten wird, als vielmehr darauf, daß in B der Schwefelwasserstoff doch Zeit fand, Ferriion zu Ferroion zu reduzieren und die Werte hierfür zu erhöhen. Es empfiehlt sich daher, bei solchen Gesteinen, die neben accessorisch beigemengtem Kies beide Oxydationsstufen des Eisens führen, bei der Ferroeisenbestimmung die Kohlensäure in den Aufschlußtiegel selbst einzuleiten. Dies ist auch immer dann notwendig, wenn eine Korrektur des Ferroeisenwertes nach der oben genannten Methode vorgenommen werden soll, da nur bei vollständiger Analogie der Versuchsausführung vergleichbare Zahlen erhalten werden. Nach dem früher auseinandergesetzten Verfahren wurde der Schwefelgehalt durch Zersetzung mit Salzsäure (D. 1,19) bestimmt, auf äquivalente Werte FeO umgerechnet und von den tatsächlich erhaltenen

¹⁾ bis ³⁾ Analysiert von R. GÖRGEY und A. MARCHETT, *Tscherm. Min. petr. Mitt.* **32** (1914), 242, und **36** (1925), 185, 244; die Analysenzahlen für FeO und Fe_2O_3 wurden kontrolliert und für richtig befunden. Herrn Dr. A. MARCHETT bin ich für Überlassung von Gesteinsmaterial dankbar.

⁴⁾ Die Flußsäure wurde nach dem Vorschlage F. P. TREADWELL's jedesmal nahezu vollständig vertrieben; dies ist bei Vorhandensein auch kleiner Mengen von Mangan (Bildung von undissoziiertem Manganifluorid) unbedingt notwendig; an Stelle des lästigen Paraffinbades benutze ich zu diesem Zwecke seit Jahren mehrere übereinander gelegte, auf etwa 120° erhitzte Asbestscheiben. Durch Zusatz von 1–2 g Natriumsulfat und Kieselsäure erreicht man den gleichen Zweck.

Siehe hierzu auch M. DITTRICH, *Chem.-Ztg.* **35** (1911), 1903.

FeO-Werten in Abrechnung gebracht (Zahlen der Tabellenrubriken IV, V und VI); die Übereinstimmung zwischen den wahren und den korrigierten Eisenoxydulzahlen ist eine ausgezeichnete, solange der Kiesgehalt unter 2% bleibt. Bei größerem Gehalt daran betragen die Abweichungen bis nahezu 0,3%, offenbar, weil im üblichen Gesteinsaufschluß der Magnetkies nicht so vollständig zersetzt wird, wie im Corleisapparat durch Salzsäure. Es ist dann zweckmäßig, die Schwefelbestimmung im „Corleis“ mit Schwefelsäure derselben Konzentration wie im Gesteinsaufschluß selbst vorzunehmen (siehe die doppelten Werte bei Granulit, Anmerkung 4, S. 274).

Zusammenfassung.

Es wurde ein einfach und schnell auszuführendes Verfahren angegeben, den Sulfidschwefel der zersetzlichen Kiese zu bestimmen; Mengen von nur 0,01 g Magnetkies können bei sorgfältiger Ausführung der Versuche noch mit Sicherheit erfaßt werden. Das Verfahren kann dazu dienen, die Bestimmung des metallischen Eisens und die Ferroeisenbestimmung in Meteoriten und Gesteinen sicherer zu gestalten, wenn diese größere Mengen an solchen Kiesen enthalten.

Wie die Zahlen der Tabelle 3 zeigen, wird bei dem genannten Verfahren der ausgetriebene Schwefelwasserstoff durch etwa anwesende Ferrisalze nicht oxydiert, wenn für eine rasche Entfernung des Gases durch Einleiten von Kohlensäure in die Aufschlußflüssigkeit selbst gesorgt wird.

Pyrit bleibt nach dieser Arbeitsweise unangegriffen; die reduzierende Wirkung dieses Minerals auf allenfalls vorhandenes Ferriion macht sich nur in einer stark wäßrigen Lösung geltend, bleibt aber in Übereinstimmung mit Versuchen, die W. F. HILLEBRAND¹⁾ ausgeführt hat, für die Ferroeisenbestimmung in Gesteinen außer Betracht.

Ist außer den zersetzlichen Sulfiden noch Pyrit- und Sulfatschwefel vorhanden, so kann der erstere in der Rückstandsflüssigkeit nach Entfernung des Sulfatschwefels durch Oxydation mit Salpetersäure, der letztere aus der Differenz Gesamtschwefel-Sulfidschwefel bestimmt werden.

Eine Mithilfe bei der Einführung der zahlreichen Analysen bin ich Herrn H. BENESCH dankbar.

¹⁾ l. c. 1919, S. 202.

Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze. V.

Das Verhalten der Pyrosulfite in der Hitze.

Von F. FOERSTER und G. HAMPRECHT.¹⁾

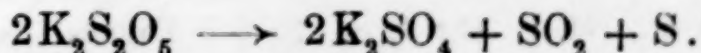
Mit 4 Figuren im Text.

1. Einleitung.

Im Anschluß an die Untersuchungen des einen von uns und K. KUBEL²⁾ über die Zersetzung der gesättigten schwefligsauren Salze in der Glühhitze wurden bereits einige Vorversuche über das Verhalten des Kaliumpyrosulfits bei höherer Temperatur ausgeführt. Sie sind von uns weitergeführt worden; über die dabei gewonnenen Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden.

Wie von dem einen von uns, A. BROSCHE und CHR. NORBERG-SCHULZ³⁾ dargetan ist, sind die Pyrosulfite $M_2S_2O_5$ die einzige Form, in der die sauren Alkalisalze der schwefligen Säure in fester Form auftreten. Da von diesen das wasserfreie Kaliumpyrosulfit besonders leicht in hoher Reinheit darzustellen ist, wurden die folgenden Versuche im wesentlichen an ihm durchgeführt.

J. SH. MUSPRATT⁴⁾, der das Salz $K_2S_2O_5$ zuerst beschrieben hat, findet, daß es, in einer Röhre erhitzt, neben großen Mengen von Schwefeldioxyd freien Schwefel abgibt, während im Rückstande Kaliumsulfat hinterbleibt. Diese nur qualitativen Beobachtungen wurden durch die nächste, erst im Jahre 1884 vorgenommene Untersuchung von M. BERTHELOT⁵⁾ bestätigt und erweitert. Er stellte fest, daß aus Kaliumpyrosulfit selbst bei 150° noch kein Schwefeldioxyd frei wird, daß dies aber bei dunkler Rotglut geschieht, jedoch ohne daß dabei in irgendeinem Stadium Sulfit auftritt; vielmehr verläuft diese Zersetzung, wie er näher feststellte, im Sinne der Gleichung:



¹⁾ Nach der Dissertation von G. HAMPRECHT, Dresden 1925.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Ch. 139 (1924), 261.

³⁾ Z. phys. Chem. 110 (1924), 435.

⁴⁾ Lieb. Ann. 50 (1844), 259.

⁵⁾ Ann. de Chim. et de Phys. VI (1884), 1, 88; Compt. rend. 96 (1884), 208.

Dies gilt freilich nur, wenn die Erhitzung in einem fast vollständig von dem Salz ausgefüllten Rohre, also in der Umgebung des abgespaltenen Schwefeldioxyds, vorgenommen wird. Erhitzt man es aber in einem weiten, einen großen Gasraum bietenden Gefäße im Strome eines indifferenten Gases, z. B. von Stickstoff, so dissoziiert das Salz in Schwefeldioxyd und neutrales Sulfit, welches dann bei Rotglut in bekannter Weise nach $4\text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow 3\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{S}$ teilweise zerfällt, während zugleich freiwerdender Schwefel auch zum Teil nach $2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{S} + 2\text{SO}_2$ auf Sulfat reduzierend wirken soll.

Fast zur gleichen Zeit teilt GEUTHER¹⁾ das Ergebnis seiner Untersuchungen mit, nach denen $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ bei 190° Schwefeldioxyd abspaltet und in Thiosulfat und Sulfat übergeht; von diesen Salzen gibt das erstere bei höherer Temperatur, wie schon bekannt war, Polysulfid, Schwefel und Sulfat.

Diese scheinbar widerspruchsvollen Beobachtungen zeigen die große Temperaturbeständigkeit des Kaliumpyrosulfits und lehren, daß der zunächst zu erwartende Eintritt des Dissoziationsgleichgewichtes $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2$ nach den Ergebnissen von BERTHELOT sich höchstens dann einstellt, wenn er durch Tiefhalten des Partialdruckes des Schwefeldioxyds begünstigt wird, und daß auch dies nach den Beobachtungen von GEUTHER jedenfalls nicht anders geschieht, als daß gleichzeitig beträchtliche Anteile des Salzes in anderer Richtung zerfallen.

Um in diese offenbar recht verwickelten Verhältnisse einen tieferen Einblick zu gewinnen, war es nötig, die Zersetzung des Kaliumpyrosulfits systematisch bei verschiedenen Temperaturen zu verfolgen und dabei tunlichst alle Reaktionsprodukte quantitativ zu bestimmen.

2. Ausgangsmaterial und Versuchsanordnung.

Das für die große Mehrzahl der Versuche benötigte Kaliumpyrosulfit wurde durch Sättigen einer 43%igen K_2CO_3 enthaltenden,

¹⁾ *Lieb. Ann.* 224 (1884), 220. — Nach einer Angabe im Handbuche von GMELIN-KRAUT, 7. Aufl., Bd. I, Abt. I, S. 470 soll DIVERS [*Jour. Chem. Soc.* 47 (1885), 209] die Angaben von GEUTHER widerlegt haben. In Wirklichkeit hat er aber ohne eigene Versuche ausgeführt zu haben, die Ergebnisse von BERTHELOT gegenüber denen von GEUTHER als die wahrscheinlicheren erklärt, da sie quantitativ durchgeführt wären. Er beachtet dabei aber nicht, daß die Ergebnisse dieser beiden Forscher überhaupt nicht vergleichbar sind, da sie bei ganz verschiedenen Temperaturen gewonnen wurden.

luftfreien Lösung mit SO_2 in der früher¹⁾ beschriebenen Anordnung hergestellt. Die durch die Reaktionswärme heiß gewordene und noch klare Lösung wurde während des Erhaltens nur durch einen langsam hindurchperlenden Wasserstoffstrom bewegt, die Anwendung eines mechanischen Rührwerks hierbei aber unterlassen, um nicht zu feine Kristalle zu erhalten, da sonst die Gefahr einer geringen Oxydation während des Filtrierens, Waschens und Trocknens schwer hinreichend zu vermeiden ist. Auf solche Weise wurden stets recht gleichmäßige Kristalle von einigen Millimetern Größe in befriedigender Reinheit gewonnen. Die Analyse ergab:

	gef.		ber. für $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$
K_2O	42,21	42,08%	42,38%
SO_2	57,59	57,61%	57,62%

Für einige Versuche wurde auch das Hydrat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ sowie das Natriumpyrosulfit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ hergestellt, wobei ganz nach den früheren Erfahrungen²⁾ gearbeitet wurde.

Zum Erhitzen der Salze diente im wesentlichen ein elektrisch zu heizendes Porzellanrohr, wie es bei den Versuchen von KUBEL³⁾ benutzt worden war. Da die Temperaturen, denen das Pyrosulfit ausgesetzt wurde, meistens weit tiefer lagen als bei jenen Versuchen, wurden sie, so weit angängig, durch ein geeignet gestaltetes Quecksilberthermometer gemessen, dessen Kugel dicht über dem das Salz enthaltenden Schiffchen angeordnet war; nur für die Temperaturen über 300° wurde ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement und für die über 500° liegenden ein Platin-Platin-Rhodium-Thermoelement benutzt. Da die Versuche bei den niederen Temperaturen zum Teil über ziemlich lange Zeiten ausgedehnt werden mußten, wurde dann, um die Konstanz der Temperatur möglichst zu sichern, als Stromquelle eine Akkumulatorenbatterie benutzt, was für diese Temperaturen ja ganz unbedenklich ist.

Die zu untersuchende Salzmenge, meist 3—4 g, wurde in ein Porzellanschiffchen eingewogen, oft auch, um Verluste durch Verstäuben zu vermeiden, in einem weiten, offenen Glasröhrchen in das Schiffchen gebracht; dann wurde die Apparatur zusammengestellt, und alsdann in der Mehrzahl der Fälle ein Strom von Stickstoff durch sie hindurchgeleitet, der durch Überleiten über glühendes Kupfer vom Sauerstoff, über Chlorcalcium von Feuchtigkeit befreit

¹⁾ *Z. phys. Chem.* **110** (1924), 436 fig., 476.

²⁾ *Z. phys. Chem.* **110** (1924), 460.

³⁾ l. c. S. 262.

wurde und nach Durchtritt durch das Erhitzungsrohr wieder in ein Chlorcalciumrohr und dann in eine zur Aufnahme mitgeführter Zersetzungsprodukte, vor allem von SO_2 , dienende Vorlage trat, um schließlich durch ein kurzes, enges Bremsrohr ins Freie zu gelangen. War der Apparat mit Stickstoff gefüllt, so wurde der Stickstoffstrom auf eine geringe, nur etwa einer Blase in der Sekunde (etwa 100 cm^3 in der Minute) entsprechende Geschwindigkeit eingestellt und die Temperatur tunlichst rasch auf die gewünschte Höhe gebracht; von dem Zeitpunkte, in dem dies erreicht war, wurde die Versuchszeit gerechnet. Nach deren Ablauf wurde die Apparatur im Stickstoffstrom erkalten gelassen, die Gewichtsänderung des Inhalts des Schiffchens bestimmt, und dieser sowie der Inhalt der Vorlage der Analyse unterworfen.

3. Die benutzten Analysenverfahren.

Wie schon die älteren Beobachtungen lehren, kommen als flüchtige Zersetzungsprodukte der Alkalipyrosulfite Schwefeldioxyd und je nach der Temperatur freier Schwefel, als salzartige Zersetzungsprodukte Sulfat, Sulfit, Thiosulfat, Sulfid, Polysulfid in Betracht, neben denen auch etwa unzersetztes Pyrosulfit zu bestimmen ist; neben diesen Salzen kann bei nicht zu hoher Temperatur sich auch ein mehr oder weniger großer Teil des freien Schwefels im festen Rückstand befinden; hierzu kommt, daß nach unseren Ergebnissen als Umsetzungsprodukt auch Trithionat unter Umständen auftritt. Die analytische Verfolgung der Zersetzung ist also keine einfache; sie wird aber erleichtert dadurch, daß niemals alle angeführten Salze gleichzeitig auftreten, sondern bald nur die einen, bald die anderen.

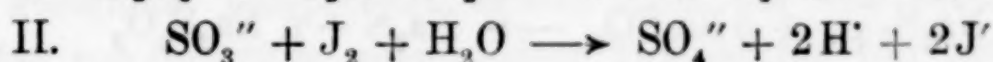
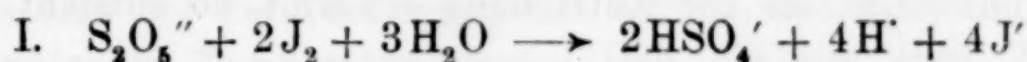
Von den flüchtigen Produkten wurde das Schwefeldioxyd in der Vorlage durch eine Kaliumcarbonatlösung aufgenommen. Unter Umständen werden kleine Mengen freien Schwefels als Nebel bis in die Vorlage geführt; sie schlagen sich nieder und lassen sich leicht abfiltrieren. Das in der Lösung entstandene Sulfit wurde durch Brom in Sulfat verwandelt, und dieses nach dem RASCHIG'schen¹⁾ Benzidinverfahren bestimmt.

Im Schiffcheninhalt sind oft Pyrosulfit, Sulfit, Thiosulfat und Sulfat, unter Umständen auch Polythionat nebeneinander zu bestimmen. Zur Trennung des Sulfitschwefels vom Thiosulfatschwefel wurde das treffliche Verfahren von A. KURTENACKER²⁾ benutzt. Für

¹⁾ *Z. angew. Chem.* 1903, 617 u. 818.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 134 (1924), 265.

eine Probe des Salzes wurde der gesamte Jodverbrauch, für eine zweite Probe nach Zugabe von Essigsäure und Formaldehyd der dem Thiosulfat entsprechende Jodverbrauch ermittelt. Da in der ersteren Probe Pyrosulfit und Sulfit nach



oxydiert werden, entspricht im Fall I der Verbrauch von 2J für Sulfitschwefel drei Äquivalenten, im Fall II aber nur zwei Äquivalenten Säure. Titriert man diese mit $\frac{1}{10}$ -KOH, so ergibt sich aus deren Verbrauch im Vergleich zum Jodverbrauch des Sulfitschwefels das Verhältnis von $\text{S}_2\text{O}_5''$ zu SO_3'' . Wird dann in der neutralisierten Lösung nach dem Benzidinverfahren das SO_4'' bestimmt und von dem gefundenen Wert der dem Sulfitschwefel entsprechende abgezogen, so findet man den Sulfatgehalt der angewandten Salzprobe. Schließlich kann eine dritte Probe nach Oxydation mit Brom zur Ermittlung des nun als SO_4'' vorliegenden Gesamtschwefels benutzt werden. Sein Überschuß gegen Sulfit-, Thiosulfat- und Sulfatschwefel ergibt den als Polythionat vorhandenen Schwefel. Dieser besteht, wo er auftritt, aus Trithionat; der Nachweis hierfür wird später besprochen werden.

Ein weiterer Fall ist das gleichzeitige Vorkommen von Sulfit, Sulfat, Thiosulfat und Sulfid bzw. Polysulfid. Auch für die Untersuchung eines solchen Gemisches haben uns die Arbeiten von A. KURTENACKER und K. BITTNER¹⁾ wertvolle Dienste geleistet. Man verfährt danach so, daß man zunächst die Lösung der Salzprobe in überschüssige, angesäuerte Jodlösung einfließen läßt und dadurch den gesamten Jodverbrauch von Sulfit-, Sulfid- und Thiosulfatschwefel zusammen bestimmt. Dann wird eine zweite Probe mit Zinkacetat versetzt, nun Essigsäure und Formaldehyd zur Bindung des Sulfits zugegeben, und wieder, und zwar unter lebhaftem Schütteln, ein Überschuß von Jodlösung hinzugefügt und, wie auch vorher, die unverbrauchte Jodmenge zurücktitriert. Jetzt hat das Jod sowohl mit Thiosulfat wie mit dem Zinksulfid reagiert. Wird schließlich aus einer dritten Probe mit Zinkacetat das Sulfid ausgefällt, jetzt aber abfiltriert, und zum Filtrat Essigsäure und Formaldehyd zugesetzt, so entspricht der nunmehr gefundene Jodverbrauch nur dem Thiosulfat.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 141 (1925), 303; 142 (1925), 115.

Größere Mengen Sulfit und Polysulfid schließen sich aus; letzteres tritt praktisch nur neben Sulfid, Thiosulfat und Sulfat auf. Verfährt man zunächst wie oben angegeben, so findet man den Thiosulfat- und den Monosulfidschwefel. Wird nun eine neue Probe bei 50° mit Sulfit bis zur Entfärbung erwärmt, so entsteht nach



eine neue, dem Polysulfidschwefel entsprechende Menge von Thiosulfat, die man, zusammen mit der ursprünglich vorhandenen, wieder nach Zugabe von Zinkacetat, Abfiltrieren des Schwefelzinks und Zusatz von Essigsäure und Formaldehyd, durch Titration mit Jodlösung ermittelt.

Für die Bestimmung des Sulfats werden in beiden Fällen in einer besonderen Probe Sulfit, Sulfid, Polysulfid und Thiosulfat durch luftfreie Salzsäure zerstört; dann wird die Lösung neutralisiert und das Sulfat nach dem Benzidinverfahren ermittelt.

Besondere Schwierigkeiten bereitete die Bestimmung des elementaren Schwefels. Wie oben erwähnt, findet er sich teils im Schiffcheninhalt, teils sublimiert er an die Wände des Heizrohres, teils wird er vom Gasstrom in das der Vorlage vorgeschaltete Chlorcalciumrohr geführt. Die letzteren, vom Gasstrom mitgeführten Anteile durch eine Filtriervorrichtung zurückzuhalten, gelingt nur unvollkommen; auch die Entfernung aus dem Heizrohre ist unsicher, zumal das Sublimat nur teilweise in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Unmittelbar bestimmt werden konnte also nur der beim Auflösen des Schiffcheninhalts zurückbleibende Schwefel, wobei ein Jenaer Glasfiliertiegel gute Dienste leistete. Da aber die Gewichtsabnahme des Schiffcheninhalts sich aus dem Gewicht des abgegebenen Schwefeldioxyds und des verflüchtigten Schwefels zusammensetzt, ersteres aber genau bestimmt wurde, konnte die Menge des verflüchtigten Schwefels mittelbar gefunden werden und gab mit der im Schiffchenrückstande ermittelten die Gesamtmenge des freien Schwefels.

Um einen übersichtlichen Vergleich der verschiedenen Reaktionsprodukte untereinander und mit dem Ausgangssalze zu gewinnen, wurden die Anteile der verschiedenen Schwefelverbindungen in den ihnen entsprechenden Schwefelmengen und diese in Hundertteilen des angewandten Pyrosulfit Schwefels berechnet und in diesen Werten im folgenden stets angegeben.

4. Die erhaltenen Ergebnisse.

a) Der Zerfall des Kaliumpyrosulfits bei 220° und im Stickstoffstrome.

Als eine für die Verfolgung des Zerfalls des Kaliumpyrosulfits recht geeignete Temperatur erwies sich die von etwa 220°; sie liegt der von GEUTHER angewandten Temperatur von 190° nahe und wurde auch schon bei den orientierenden Versuchen von KUBEL benutzt. In Bestätigung des GEUTHER'schen Befundes ergab sich

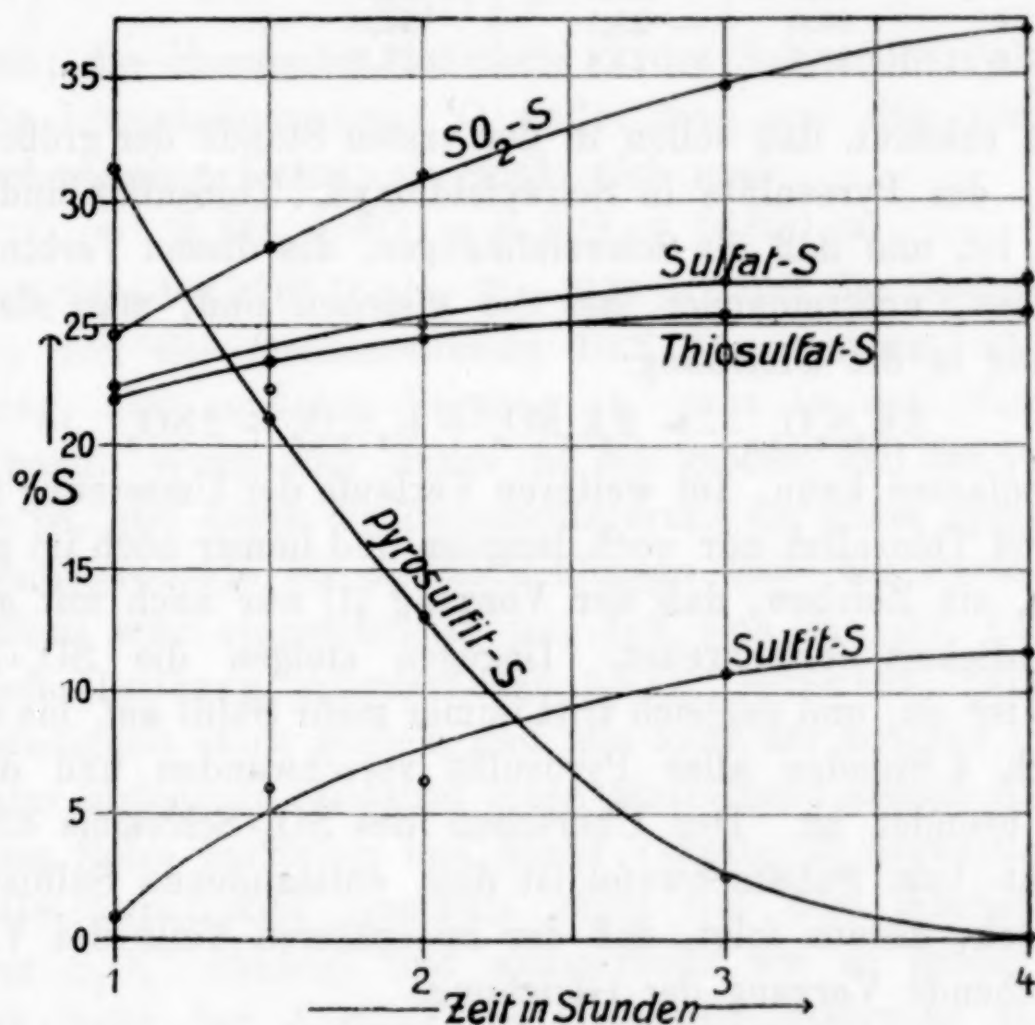


Fig. 1.

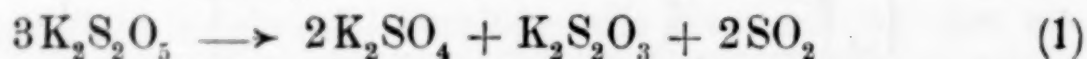
qualitativ, daß bei 220° Schwefeldioxyd entweicht, und im Schiffcheninhalt als Zersetzungsprodukte Sulfat und Thiosulfat und nach längerer Versuchsdauer auch neutrales Sulfite sich finden. Freier Schwefel trat nur spurenweise, Sulfid gar nicht auf. Diese Umsetzungen verlaufen ohne merkliche Volumenänderung des Salzes; der Rückstand zeigt stets noch die Form der ursprünglich angewandten Pyrosulfitkristalle, nur haben diese ihren Glanz verloren und sind matt geworden. Die quantitativen Ergebnisse bei zeitlich fortschreitender Zersetzung sind in Tab. 1 zusammengestellt und werden durch die Kurvenzeichnung Fig. 1 veranschaulicht.

Tabelle 1.

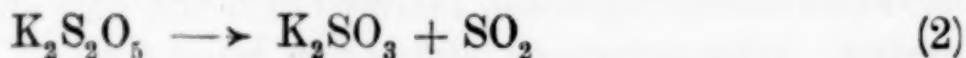
Zersetzung von $K_2S_2O_5$ bei 220° im Stickstoffstrome.

Versuch Nr.	Versuchsdauer in Stdn.	SO ₂ -S	Thiosulfat-S	Sulfat-S	Pyrosulfit-S	Sulfit-S
		in % des angewandten Pyrosulfit-S				
1	1	24,5	22,0	22,4	31,4	0,7
1a ¹⁾	1	25,2	23,3	22,9	29,5	—
2	1,5	27,6	22,1	23,2	21,0	6,0
3	2	30,7	24,3	24,9	13,1	6,5
4	3	33,9	25,2	26,6	2,5	10,7
5	4	36,9	25,3	26,5	—	11,7
5a ¹⁾	4	38,0	25,1	24,8	—	13,1
6	6	35,3	25,4	27,9	—	11,3

Man erkennt, daß schon in der ersten Stunde der größere Teil, etwa $\frac{3}{4}$, des Pyrosulfits in Schwefeldioxyd, Thiosulfat und Sulfat zerfallen ist, und daß die Schwefelmengen, die diesen Verbindungen entsprechen, untereinander fast die gleichen sind, man also diese Umsetzung in die Gleichung:

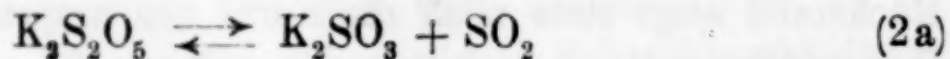


zusammenfassen kann. Im weiteren Verlaufe der Umsetzung nehmen Sulfat und Thiosulfat nur noch langsam und immer noch im gleichen Maße zu, ein Zeichen, daß der Vorgang (1) nur noch mit geringer Geschwindigkeit fortschreitet. Dagegen steigen die SO₂-Mengen stark weiter an, und zugleich tritt immer mehr Sulfit auf, bis schließlich nach 4 Stunden alles Pyrosulfit verschwunden und die Umsetzung beendet ist. Der Überschuß des SO₂-Schwefels über den Thiosulfat- bzw. Sulfatschwefel ist dem entstandenen Sulfitschwefel etwa gleich; daraus folgt, daß der im späteren Teile des Versuchs vorherrschende Vorgang der Gleichung:



entspricht. Das Zusammenwirken der Vorgänge (1) und (2) ergibt die beobachteten Zersetzungsprodukte des Kaliumpyrosulfits und deren zeitliche Änderung.

Vorgang (2) ist ein Dissoziationsvorgang; er muß bei gegebener Temperatur zu dem für diese nur durch den Druck des SO₂ bestimmten Gleichgewichte:



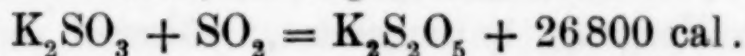
führen, sofern eine gegenseitige Löslichkeit von Sulfit und Pyrosulfit ausgeschlossen ist, was wohl als wahrscheinlich gelten darf.

¹⁾ Die Versuche 1a und 5a wurden von KUBEL ausgeführt.

Die Vermutung liegt nahe, daß der im Anfange der Umsetzung durch Vorgang (1) erzeugte Partialdruck des SO_2 über den Gleichgewichtsdruck des $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ hinausstieg, und dadurch Vorgang (2) zunächst verhinderte. Da aber im Anfange der Umsetzung noch kein SO_2 vorhanden war, muß der Gleichgewichtsdruck des SO_2 im Gleichgewicht (2a) sehr klein sein, damit ihm sofort von dem nach (1) entwickelten Schwefeldioxyd die Wage gehalten werden kann. Man kann ihn schätzungsweise nach der aus dem NERNST'schen Wärmesatz sich ergebenden Näherungsgleichung

$$\log p = - \frac{Q}{4,571 \cdot T} + 1,75 \log T + C$$

ermitteln; die chemische Konstante C des Schwefeldioxyds beträgt 3,3, die Dissoziationswärme Q findet man aus den vorliegenden thermochemischen Daten; sie ergibt sich nach



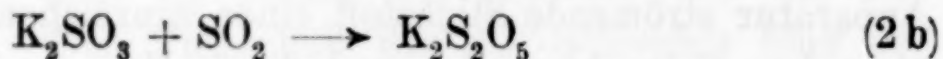
Hiernach wäre bei 220°C , also $T = (273 + 220^\circ)$, der Gleichgewichtsdruck p von der Größenordnung 10^{-4} Atmosphären, also sicher so gering, daß zunächst Vorgang (1) ganz in den Vordergrund treten kann. Wenn aber durch ihn der größere Teil des Pyrosulfits zerstört ist, und durch die Zwischenlagerung der dabei aufgetretenen Zersetzungsprodukte für die noch übrigen Teile des Pyrosulfits die Möglichkeit sehr eingeschränkt ist, daß sich die für Vorgang (1) zur Wechselwirkung erforderlichen $3\text{S}_2\text{O}_5''$ erreichen, geht dessen Geschwindigkeit stark zurück, und nun kann der dauernd durch die Apparatur strömende Stickstoff einen hinreichend kleinen SO_2 -Druck über dem Salze herstellen und damit Vorgang (2) begünstigen. Da seine Geschwindigkeit einerseits nicht von der Wechselwirkung mehrerer $\text{S}_2\text{O}_5''$ abhängt und andererseits um so größer werden muß, je mehr der Abstand des Gleichgewichtsdrucks vom herrschenden Partialdruck des SO_2 zunimmt, je mehr also Vorgang (1) sich verlangsamt, muß dieser schließlich von Vorgang (2) überholt werden; dabei müßte freilich nach der benutzten Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs und nach den angewandten Pyrosulfitmengen der Partialdruck des SO_2 in diesem Teile der Zersetzung mindestens von der Größenordnung 10^{-3} at gewesen sein. Wird der SO_2 -Druck nun aber durch Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs noch viel stärker herabgesetzt, so muß das Verhältnis, in dem beide Vorgänge an der Zersetzung des Pyrosulfits sich beteiligen, zugunsten der einfachen Dissoziation des Pyrosulfits verschoben werden.

Um dies zu prüfen, wurde Versuch 1 in der Weise wiederholt (Versuch 7), daß der Stickstoff statt wie dort mit etwa 100 cm³/Minute jetzt mit 2 Liter/Minute durch die Apparatur strömte. Dabei wurde durch Vorwärmung des Stickstoffs auf 220° dafür gesorgt, daß der schnelle Gasstrom die Temperatur des Schiffchens nicht störend beeinflusste. Das Ergebnis entsprach der Erwartung: Das Pyrosulfit war jetzt schon nach 1 Stunde vollständig zersetzt, also seine Zerfallsgeschwindigkeit sehr gesteigert, andererseits waren von seinem Schwefelgehalt übergegangen in:

SO ₂ -S	40,1%
Sulfit-S	21,8%
Thiosulfat-S	18,2%
Sulfat-S	19,0%

d. h. es waren jetzt etwa 44% des Pyrosulfits nach Vorgang (2) und 56% nach Vorgang (1) umgesetzt, während bei vollständiger Umsetzung im langsamen Stickstoffstrom bei Versuch 5 etwa 23% nach Vorgang (2) und 77% nach (1) sich zersetzt hatten. Immerhin aber zeigt auch Versuch 7, daß Vorgang (1) den größeren Teil des Pyrosulfits ergriffen hat selbst da, wo für (2) besonders günstige Bedingungen vorlagen, daß also der denkbar einfachsten Zersetzung des Kaliumpyrosulfits anscheinend auch große Reaktionswiderstände entgegenstehen, eine Erscheinung, die im folgenden noch mehrfach bestätigt werden wird.

Es wurde auch nicht unterlassen, der Umkehrung von (2), dem Vorgange



durch einige Versuche nachzugehen. Wird sehr reines, 99,8% K₂SO₃ enthaltendes Kaliumsulfit, dessen Gewinnung früher beschrieben wurde¹⁾, im Strome von Schwefeldioxyd 1 Stunde auf 220° erhitzt (Versuch 8), so entsteht kein Pyrosulfit, sondern das Salz geht nur zu 1,3% in Thiosulfat und Sulfat über. Auch bei 300°, wobei der SO₂-Druck auch noch als weit unter 1 Atmosphäre liegend sich ergibt (Versuch 8a), waren in 4 Stunden unter diesen Umständen noch 80% des Sulfits unverändert, der Rest in Thiosulfat und Sulfat umgewandelt, eine Reaktion, die, sofern Pyrosulfit entsteht, angesichts der großen Geschwindigkeit von Vorgang (1), nur zu erwarten war.

Gegenüber der schon hervorgetretenen Trägheit des Pyrosulfitzerfalls erscheint die der Pyrosulfitbildung nach (2b) noch

¹⁾ Z. phys. Chem. 110 (1924), 471 ff.

weit größer. Das darf nicht überraschen, sondern ist nur eine vielfach beobachtete Eigenheit der Gleichgewichte von der Art des Gleichgewichts (2a). Bekannt ist die Erscheinung bei der Dissoziation der Carbonate $M^{II}CO_3 \rightleftharpoons MO + CO_2$, bei der ebenfalls die Gleichgewichtseinstellung von links nach rechts weit schneller als die von rechts nach links verläuft, wie es M. CENTNERSZWER und B. BRUŽS¹⁾ kürzlich für die Dissoziation des Silbercarbonats messend verfolgt haben. Der Grund liegt darin, daß das Gleichgewicht von links nach rechts sich unter Diffusion eines Gases aus einem Kristall in den Gasraum herstellt, dem keine erheblichen räumlichen Schwierigkeiten entgegenstehen, da dabei das Kristallgitter sich öffnet. Der Vorgang von rechts nach links aber verlangt Diffusion aus dem Gasraum in das Kristallgitter; ihm stellen sich alsbald sehr starke räumliche Hemmungen entgegen, da er unter Schließung, Verstopfung des Kristallgitters vor sich geht. Ganz entsprechendes liegt für die Einstellung von Gleichgewicht (2a) vor, da S_2O_5 jedenfalls mehr Raum als SO_3 beansprucht.

b) Der Zerfall des Kaliumpyrosulfits bei 220° und im Strome von Schwefeldioxyd.

Wenn nur die weitgehende Entfernung des Schwefeldioxyds durch den Stickstoffstrom die Dissoziation des Pyrosulfits in Sulfid und Schwefeldioxyd stärker hervortreten läßt, so war zu erwarten, daß, wenn der Strom des Stickstoffs durch einen solchen von Schwefeldioxyd ersetzt wird, die Entstehung des Sulfids weitgehend hintangehalten oder ganz unterdrückt werden kann. Dann müßte das Pyrosulfid ganz der Umsetzung in Sulfat, Thiosulfat und Schwefeldioxyd anheimfallen. Um dies zu prüfen, wurden die Versuche der Tab. 1 in einem langsamen, aus flüssigem Schwefeldioxyd entwickelten Strome dieses Gases wiederholt. Dabei zeigte sich, daß die Erwartung insofern erfüllt war, als die Entstehung des neutralen Sulfids ganz unterblieb. Dagegen trat jetzt neben den Produkten der ersten Umsetzung im Verlaufe der Umsetzung freier Schwefel auf. Von ihm konnte nur der im Rückstand verbleibende Anteil bestimmt werden, da das aus dem Salz entweichende Schwefeldioxyd neben den weit überwiegenden durchgeleiteten Mengen dieses Gases nicht ermittelt werden konnte. Die Zusammensetzung des Salzurückstandes im Verlaufe der Zersetzung und dessen dem ab-

¹⁾ Z. phys. Chem. 123 (1926), 111.

gegebenen SO_2 und dem verflüchtigten freien S entsprechende Gewichtsabnahme sind in der Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2.

Zersetzung von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ bei 220° im Schwefeldioxydstrom.

Versuch Nr.	Versuchsdauer in Stdn.	Thiosulfat-S	Sulfat-S	Pyrosulfit-S	freier S im Rückst.	als SO_2 u. S verflücht. S
		in % vom angewandten Pyrosulfit-S				
9	1	23,3	25,6	25,4	—	25,7
10	2	22,5	34,8	6,0	7,1	30,8
11	3	10,8	44,7	0,1	9,5	34,4
12	6	1,6	48,8	—	5,6	43,7

Diese Versuche zeigen, daß im Anfange die Zersetzung des Pyrosulfits annähernd so verläuft wie im Stickstoffstrome, daß aber dann der ersten Umsetzung eine weitere folgt, durch die das bei jener gebildete Thiosulfat zerstört und in Sulfat und freien Schwefel verwandelt wird.

Ein tieferer Einblick in diese Reaktion konnte erst gewonnen werden, wenn auch die bei ihr auftretenden Mengen an Schwefeldioxyd und freiem Schwefel bestimmt wurden. Das ist möglich, wenn man von der Zuleitung von Schwefeldioxyd absieht und dessen Wirkung durch das bei der Reaktion selbst entstehende Schwefeldioxyd ausüben läßt, dieses also während der Reaktion nicht aus der Apparatur entfernt.

Zu diesem Zwecke wurde bei den folgenden Versuchen das Schiffchen mit dem Pyrosulfit in den elektrischen Ofen in einem Glasrohr eingebracht, das einerseits durch einen sehr gut schließenden Hahn mit einer Wasserstrahlpumpe, andererseits mit einem Quecksilbermanometer verbunden werden konnte. Nachdem das Rohr mit Stickstoff gefüllt war, wurde dieser mittels der Wasserstrahlpumpe bis auf einen Druck von 17 mm Quecksilber wieder entfernt, der Hahn geschlossen und mit dem Erhitzen begonnen. Nachdem die Temperatur 220° erreicht hatte, zeigte das Manometer, dessen zeitlicher Gang durch die Kurvenzeichnung Fig. 2 wiedergegeben wird, daß der Druck im Apparat sehr rasch bis auf fast eine Atmosphäre Überdruck stieg. Dann aber begann er, erst schneller, dann langsamer, wieder zu sinken, ohne daß aber der Überdruck im Apparat verschwand. Daraus ergibt sich, daß im späteren Teile des Versuches, in welchem das Thiosulfat verschwindet, ein Teil des zunächst entstandenen Schwefeldioxyds wieder verbraucht wird, daß

also der Übergang von Thiosulfat in Sulfat und Schwefel auf einer Wechselwirkung des Thiosulfats mit Schwefeldioxyd beruht.

Um die schließlich verbleibenden Mengen der Reaktionsprodukte zu bestimmen, wurde nach Beendigung des Versuchs und Erkalten

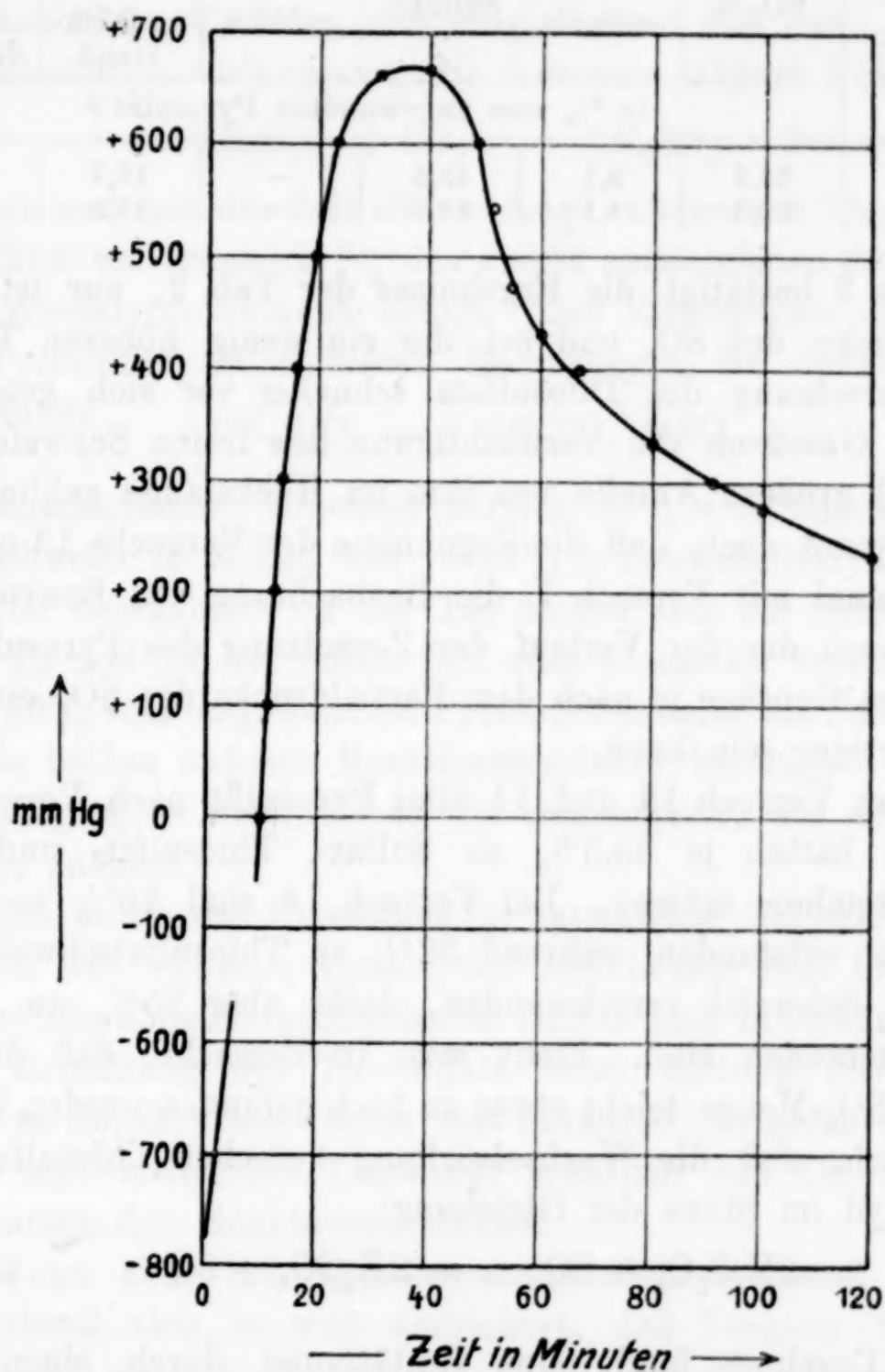


Fig. 2.

der Apparatur das noch unter Überdruck stehende Schwefeldioxyd in eine Vorlage mit Kaliumcarbonatlösung treten gelassen und der Rest dieses Gases durch Stickstoff ebenfalls in diese übergespült. Aus dem Gewichtsverluste des Schiffchens und der aufgefangenen SO_2 -Menge ergab sich die Menge des verflüchtigten Schwefels. Die hierbei und bei der Analyse des Schiffcheninhalts gefundenen Werte sind in Tab. 3 angegeben.

Tabelle 3.

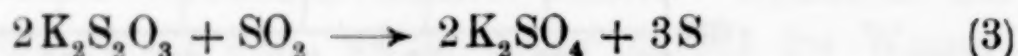
Zersetzung von $K_2S_2O_5$ bei 220—225° im geschlossenen, anfangs stark evakuierten Gefäße.

Ver- such Nr.	Versuchs- dauer in Stdn.	SO ₂ -S	Thio- sulfat-S	Sulfat-S	Pyro- sulfit-S	freier S	
						im Rück- stand	ver- flüchtigt
in % vom angewandten Pyrosulfit-S							
13	2	23,3	8,1	45,5	—	18,7	5,1
14	3	23,2	1,1	49,3	—	19,9	4,5

Die Tab. 3 bestätigt die Ergebnisse der Tab. 2, nur ist unter dem Überdrucke des SO₂ und bei der ein wenig höheren Temperatur die Zersetzung des Thiosulfats schneller vor sich gegangen, und da kein Gasstrom die Verflüchtigung des freien Schwefels beförderte, sind größere Anteile von ihm im Rückstande geblieben.

Man erkennt auch, daß die Ergebnisse der Versuche 13 und 14, verglichen zumal mit Versuch 7, die Beobachtung von BERTHELOT¹⁾ bestätigen, nach der der Verlauf der Zersetzung des Pyrosulfats in seinem ganzen Gepräge je nach dem Partialdrucke des SO₂ ein ganz verschiedenartiger sein kann.

Wäre bei Versuch 13 und 14 alles Pyrosulfat nach Vorgang (1) zerfallen, so hätten je 33,3% an Sulfat-, Thiosulfat- und SO₂-Schwefel entstehen müssen. Bei Versuch 14 sind 16% mehr an Sulfatschwefel entstanden, während 32% an Thiosulfatschwefel und 10% an SO₂-Schwefel verschwanden, dafür aber 25% an freiem Schwefel entstanden sind. Zieht man in Betracht, daß die verschwundene SO₂-Menge leicht etwas zu hoch gefunden werden konnte, so ergibt sich, daß die Wechselwirkung zwischen Thiosulfat und Schwefeldioxyd im Sinne der Gleichung:



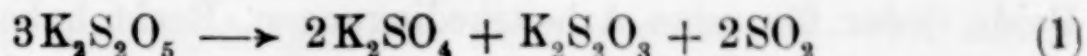
verlaufen ist.

Dieses Ergebnis fand seine Bestätigung durch einen Versuch 14a, bei dem gut entwässertes Natriumthiosulfat im Strome von Schwefeldioxyd 3 Stunden auf 213—218° erhitzt wurde.

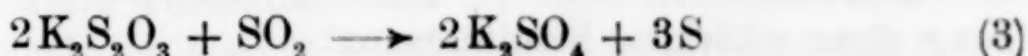
Von 100 Teilen des angewandten Thiosulfatschwefels waren noch 44,4 Teile unverändert, und 26,9 Teile Sulfatschwefel waren entstanden, während 14,0 Teile freier Schwefel im Rückstande verblieben. Es war also sehr nahe die Hälfte des verschwundenen Thiosulfatschwefels in Sulfatschwefel übergegangen.

¹⁾ l. c.

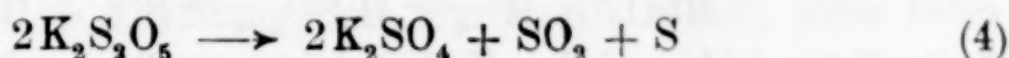
Im geschlossenen Gefäße verläuft also die Zersetzung des Kaliumpyrosulfits in der Weise, daß zunächst die anfangs sehr schnell vor sich gehende Umsetzung:



in erheblichem Umfange sich abspielt, und daß dann, während sie sich allmählich verlangsamt, die ihrerseits trägere Folgereaktion:



einsetzt und mit der Zeit alles anfangs entstandene Thiosulfat wieder vernichtet und zugleich $\frac{1}{4}$ des zuerst entstandenen Schwefeldioxyds zum Wiederverschwinden bringt. Das Endergebnis der Zersetzung des Pyrosulfits unter diesen Bedingungen ist danach durch die Gleichung:



zusammenzufassen. Hiernach müßten 50% vom angewandten Pyrosulfitschwefel in Sulfat, und je 25% in Schwefeldioxyd und in freien Schwefel übergehen. In der Tat fanden sich am Schlusse der Versuche 12 und 14, bei denen fast alles Thiosulfat verschwunden war, nahe 50% vom angewandten Pyrosulfitschwefel als Sulfat, und auch für die beiden anderen Reaktionsprodukte bestätigt Versuch 14 die Gleichung (4) so weit, als es die Genauigkeit, die erreicht werden konnte, zuläßt.

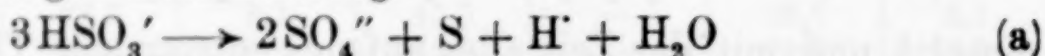
Das durch die Umsetzung (1) entwickelte Schwefeldioxyd spielt also für den weiteren Verlauf der Reaktionen zwei Rollen: es verhindert die Entstehung neutralen Sulfits und bewirkt die nachträgliche Zerstörung des Thiosulfats unter Bildung freien Schwefels. Wird es durch einen Strom von Stickstoff fortgeführt, so entsteht Sulfat und bleibt das Thiosulfat erhalten, und der freie Schwefel fehlt unter den Reaktionsprodukten.

Wenn aber bei langsam strömendem Stickstoff das SO_2 vorübergehend sich so weit anreichert, daß Vorgang (3) nicht ganz verhindert wird, so kann auch etwas Schwefel entstehen, und der Sulfatschwefel den Thiosulfatschwefel an Menge ein wenig übertreffen. Beides war bei den Versuchen der Tab. 1 in freilich ganz geringfügigem Maße der Fall.

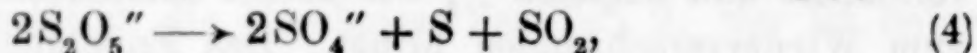
Die Gleichung (4) ist die von BERTHELOT für den Zerfall des Kaliumpyrosulfits bei dunkler Rotglut ermittelte. Unsere Versuche lehren, daß für diesen Zerfall dunkle Rotglut nicht erforderlich ist, und daß der im Sinne von (4) vor sich gehende Zerfall nur auf dem Zusammenwirken eines primären und eines sekundären Vorganges

beruht. Da bei GEUTHER's Versuchen der letztere noch nicht erheblich wirksam war, fand er Thiosulfat als Zersetzungsprodukt; so erklärt sich der Widerspruch in den Angaben beider Forscher, die Beide, jeder für seine Arbeitsbedingungen, Recht haben.

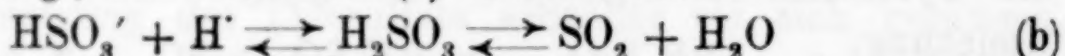
Die hier bei 220° beobachteten Umsetzungen der trockenen Pyrosulfite stehen zu denen der Bisulfite in der wäßrigen Lösung in bemerkenswerter Beziehung. Das Endergebnis der Selbstzerse-
zung einer wäßrigen Bisulfitlösung:



ist im Grunde das gleiche, wie das durch die Gleichung (4) ausgedrückte

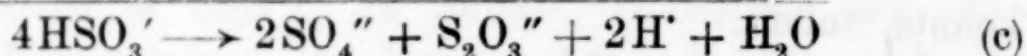
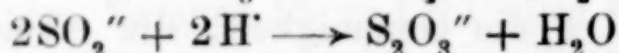
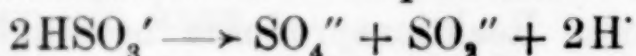


wenn man erwägt, daß das nach (a) freiwerdende H' nach

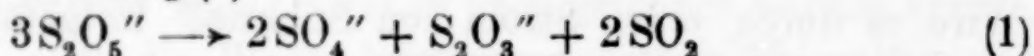


freies Schwefeldioxyd den Endprodukten zufügen müßte, wenn solches nicht im Wasser mit HSO_3' im Gleichgewicht stände, und dadurch nach (a) weiter zerfiele.

Die Gleichung (a) stellt aber, wie früher dargetan¹⁾, keine unmittelbare Umsetzung dar, sondern diese führt auch in der wäßrigen Lösung über Thiosulfat zu den Endprodukten:



eine Umsetzung, die — wieder in Berücksichtigung des Unterschiedes im chemischen Verhalten des trockenen und des mit Wasser in Berührung befindlichen Schwefeldioxyds — mit (b) vereinigt, in voller Analogie zur Umsetzung (1)



erscheint. In der wäßrigen Lösung gibt $\text{S}_2\text{O}_3''$ mit HSO_3' sehr leicht Trithionat, und dieses wird durch Wasser langsamer zu Sulfat und Thiosulfat verseift, so daß jetzt das Trithionat als das hauptsächlich nachweisbare Zwischenprodukt auftritt und Thiosulfat nur in geringer Konzentration übrigbleibt.

Es erschien von Interesse, auch für den Zerfall des Pyrosulfits nach etwa auftretenden, weiteren Zwischenprodukten zu suchen. Unter den Umsetzungsprodukten bei 220° waren solche nicht nachweisbar; es war aber zu erwarten, daß, wenn sie aufträten, sie bei niedrigerer Temperatur über eine gewisse Zeit bestehen bleiben würden. Deshalb wurde die Zersetzung des Pyrosulfits bei möglichst niedriger Temperatur verfolgt.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 128 (1923), 268, 300.

c) Der Zerfall des Kaliumpyrosulfits bei 150° und bei 180°
im Stickstoffstrome.

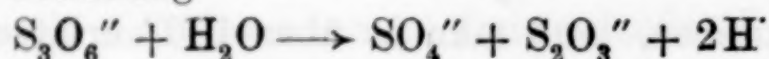
Wenig über 100° ist Kaliumpyrosulfit noch recht beständig. Selbst bei 160 Stunden fortgesetzter Erhitzung auf 105—112° führte der Stickstoffstrom nur eine Spur von Schwefeldioxyd mit sich fort, und im erkalteten Salz fanden sich auf 100 Teile angewandten Pyrosulfitschwefels 2 Teile Thiosulfat- und 1,4 Teile Sulfatschwefel.

Im Zusammenhang hiermit wurde auch das Hydrat $3K_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$ auf sein Verhalten bei höherer Temperatur untersucht. Es hält sein Kristallwasser recht fest und gibt erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 90° etwa 90% von diesem ab. Um auch die letzten Anteile zu vertreiben, muß man es über 100° erhitzen. Dabei beginnt aber schon die Zersetzung des Pyrosulfits selbst, ohne indes merklich anders zu verlaufen als die des von vornherein wasserfreien Salzes.

Bei 150° fand BERTHELOT das wasserfreie Pyrosulfit unverändert. Das mag bei kurzer Erhitzung der Fall sein. Aber schon nach einer Stunde ist eine Zersetzung von ähnlichem Umfange wie bei 105—112° nach 160 Stunden zu bemerken, und nach 4 Stunden ist schon etwa $\frac{1}{4}$ des Pyrosulfits zersetzt, und zugleich haben die Pyrosulfitkristalle auf ihrer Oberfläche einen schwefelgelben Anflug erhalten. Wendet man feingepulvertes Salz an, so zeigt dieses nach mehrstündigem Erhitzen eine schwach gelbliche Färbung, die bei weiter fortgesetzter Erhitzung wieder verschwindet. Zugleich entweichen zunehmende Mengen von Schwefeldioxyd, und im Schiffcheninhalt finden sich die schon bei der höheren Temperatur beobachteten Zersetzungsprodukte Thiosulfat und Sulfat, aber kein Sulfit, dafür aber tritt freier Schwefel in reichlicher Menge auf. Von diesem aber rührt die Gelbfärbung nicht her, denn einerseits tritt sie schon deutlich auf, bevor mehr als Spuren von freiem Schwefel entstanden sind, andererseits sind von diesem die größten Mengen vorhanden, wenn der Schiffcheninhalt wieder farblos geworden ist; auch bleibt der freie Schwefel beim Lösen des Salzes stets als weißliches Pulver zurück.

Bei der quantitativen Untersuchung des zersetzten Salzes zeigte sich nun, daß die gefundenen Mengen von noch vorhandenem Pyrosulfitschwefel und von entstandenem Sulfat-, Thiosulfatschwefel und freiem Schwefel und von entwichenem SO_2 -Schwefel erheblich, bis zu 25%, hinter der angewandten Menge von Pyrosulfitschwefel zurückblieben, und daß die Höhe des Fehlbetrags bei den am deut-

lichsten gelb gefärbten Rückständen am größten war. Die nähere Untersuchung lehrte, daß diese Fehlbeträge im Auftreten von Polythionatschwefel ihre Ursache hatten, und daß von den Polythionaten Trithionat vorlag. Denn nach der Zerstörung des Pyrosulfits und Thiosulfats durch Schwefelsäure¹⁾, und nach Neutralisieren der Lösung trat beim Erwärmen mit Kupfersulfat sofort eine starke Abscheidung von Kupfersulfid auf. Da andererseits die wäßrige Lösung des Salzlückstands nach einstündigem Kochen mit Sodalösung stets einen Zuwachs an Thiosulfat zeigte, der $\frac{2}{3}$ des Polythionatschwefels entsprach, aber in ihrem Sulfitgehalt keine Änderung erfuhr, wie es im Sinne der Gleichung



nur für Trithionat der Fall ist²⁾, darf der gefundene Polythionatschwefel seinem vollen Betrage nach als Trithionatschwefel angesehen werden. Das Trithionat ist freilich nicht gelb gefärbt und wird auch bei längerem Erhitzen auf 150° nicht gelb. Die gelbliche Farbe des Salzlückstands wie der gelbe Anflug auf etwas größeren Kristallen verschwinden aber sofort beim Lösen in Wasser. Das Ergebnis unserer Bestimmungen des vorliegenden Polythionatschwefels kann also dahin zusammengefaßt werden, daß die bei 150° auftretenden Zersetzungsprodukte des Pyrosulfits neben Thiosulfat, Sulfat, Schwefel und Pyrosulfit noch Trithionat enthalten bzw. eine Verbindung, die beim Lösen in Wasser sofort in Trithionat übergeht. Auf die Natur der gelben Verbindung wird später noch zurückzukommen sein.

Im einzelnen sind die bei 150° gewonnenen Ergebnisse in Tab. 4 zusammengestellt und durch Kurvenzeichnung Fig. 3 veranschaulicht.

Diese Versuche zeigen, wie träge bei etwa 150° das Pyrosulfit zerfällt; selbst nach 24 Stunden ist die Zersetzung noch nicht vollendet. Ihrem Verlaufe nach ist sie nicht nur nach der Art der entstehenden Zersetzungsprodukte von der bei 220° im Stickstoff-

¹⁾ Benutzt man an Stelle der Schwefelsäure Salzsäure zur Zersetzung von Pyrosulfit und Thiosulfat, so kann die Kupferreaktion des Trithionats stark behindert werden, ja ganz ausbleiben. Dies rührt von den Cl' her und der Neigung des Cu'' , mit ihnen das grüne, komplexe Anion CuCl_4'' zu bilden. Z. B. erhält man in einer Lösung von 0,16 g $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ und 0,47 g NaCl in 15–20 cm³ Wasser beim Kochen mit 1 g Kupfervitriol nach 2 Minuten nur eine ganz unbedeutende Trübung von CuS , während in Abwesenheit von Cl' in der gleichen Zeit reichlich CuS abgeschieden wird.

²⁾ Vgl. F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien S. 296.

Tabelle 4.

Zersetzung des Kaliumpyrosulfits bei etwa 150° im Stickstoffstrome.

Ver- such	Ver- suchs- dauer	Tempe- ratur	SO ₂ -S	Thio- sulfat-S	Sulfat-S	Tri- thionat-S	Freier S im Rück- stande	Pyro- sulfat-S
Nr.	in Std.	° C	in % des angewandten Pyrosulfat-S					
15	4	153—155	1,4	3,2	8,9	13,4	Spur	72,2
16	8	153—157	9,8	10,4	22,3	25,3	1,0	31,8
17	16	153—157	19,8	16,8	31,9	11,6	2,7	14,8
18	24	153—157	26,9	19,8	36,4	1,2	6,2	7,6

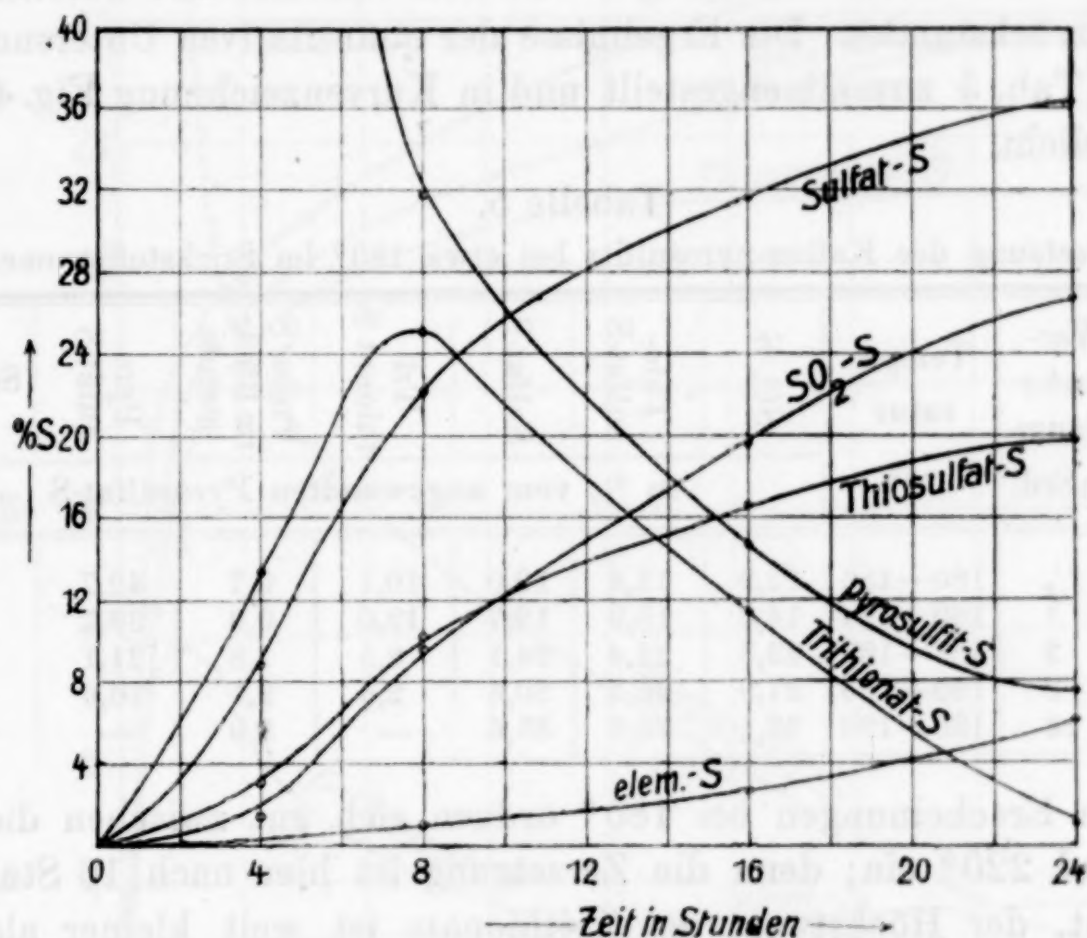


Fig. 3.

strome sich vollziehenden Umwandlung wesentlich verschieden, sondern auch nach den Mengenverhältnissen der Stoffe, die bei beiden Temperaturen sich bilden. In den ersten 8 Stunden herrscht unter den neuentstandenen Schwefelverbindungen das Trithionat vor; aber im weiteren Verlaufe der Reaktion verschwindet es wieder fast vollständig, alle übrigen Zersetzungsprodukte nehmen dauernd zu. Während aber von diesen bei 220° Sulfat- und Thiosulfatschwefel im gleichen Maße sich bilden, überwiegt hier stets sehr stark der Sulfatschwefel, und zwar auch gegenüber dem als SO₂ abgegebenen Schwefel. Daneben tritt, und zwar etwa von der Zeit ab, in der das Trithionat zurückzugehen beginnt, in verhältnismäßig kleiner Menge freier Schwefel auf. Seine Menge ist hier sehr nahe gleich

derjenigen, die im Schiffchenrückstand verblieb, da der Gewichtsverlust des Schiffchens fast mit dem Gewicht des aufgefangenen Schwefeldioxyds in Übereinstimmung gefunden wurde.

Angesichts des auffallenden Unterschieds im Verlaufe der Zersetzung des Pyrosulfits bei 150° und bei 220° war es notwendig, die Erscheinungen noch bei einer zwischen beiden liegenden Temperatur zu untersuchen. Für diese wurde 180° gewählt. Qualitativ waren die Ergebnisse denen bei 150° ähnlich, insofern auch hier Trithionat und freier Schwefel neben Schwefeldioxyd, Sulfat und Thiosulfat auftreten. Nur zeigte sich hier niemals eine Gelbfärbung des Salzurückstandes. Die Ergebnisse der quantitativen Untersuchung sind in Tab. 5 zusammengestellt und in Kurvenzeichnung Fig. 4 veranschaulicht.

Tabelle 5.

Zersetzung des Kaliumpyrosulfits bei etwa 180° im Stickstoffstrom.

Ver- such	Ver- suchs- dauer	Tempe- ratur	SO ₂ -S	Thio- sulfat-S	Sulfat-S	Tri- thionat S	Freier S im Rück- s'ande	Pyro- sulfat-S	Sulfit-S
Nr.	in Std.	° C	in % vom angewandten Pyrosulfat-S						
19	1/2	180—185	12,9	12,8	19,0	10,1	0,7	42,7	—
20	1	180—184	14,8	15,9	19,7	12,0	0,9	36,7	—
21	2	183—187	23,8	22,4	24,1	8,5	1,8	21,1	—
22	8	180—185	27,9	26,2	30,6	2,6	2,1	10,6	—
23	16	180—190	32,1	26,6	35,6	—	3,0	—	1,2

Die Erscheinungen bei 180° ordnen sich gut zwischen die bei 150° und 220° ein; denn die Zersetzung ist hier nach 16 Stunden vollendet, der Höchstwert des Trithionats ist weit kleiner als bei 150° und wird entsprechend frühzeitiger erreicht, die Menge des freien Schwefels im Rückstande, die wieder sehr nahe als dessen Gesamtmenge gelten darf, ist nur etwa die Hälfte von der bei 150° auftretenden, und die Mengen des freiwerdenden Schwefeldioxydschwefels und des Thiosulfatschwefels nähern sich einander und der des Sulfatschwefels mehr, wenn auch letzterer im Endergebnis noch überwiegt.

Der hiernach recht verwickelte Verlauf des Zerfalls des Pyrosulfits führt also zunächst zu Trithionat und Sulfat. Die Menge des ersteren nimmt zunächst ziemlich rasch zu; nachdem sie aber einen bestimmten Höchstbetrag erreicht hat, fällt sie auffallend schnell wieder, indem das Trithionat Zersetzung erleidet, durch die es noch vor dem Verbrauche des letzten Pyrosulfits wieder ganz

verschwindet. Je höher die Temperatur liegt, um so früher tritt nach dem Ergebnis der Versuche der Wiederzerfall des Trithionats ein, so daß bei den früheren Versuchen bei 220° auch im ersten Teile der Zersetzung kein Trithionat mehr nachweisbar war. Da gegen Ende der Zersetzung die Menge des freien Schwefels um so größer ist, je mehr Trithionat in ihrem ersten Stadium entstanden war, und da er unter den Zersetzungsprodukten aufzutreten beginnt,

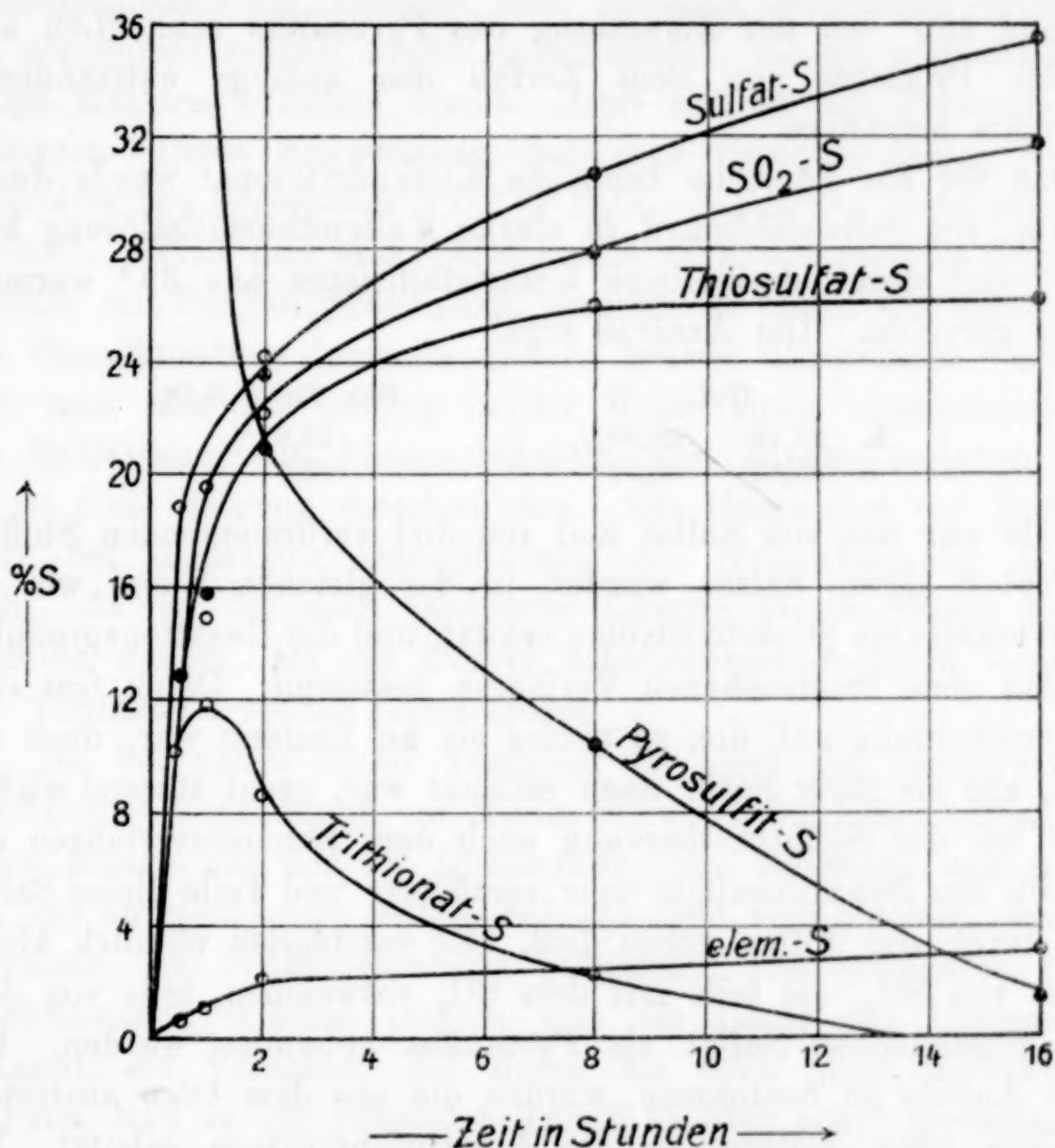
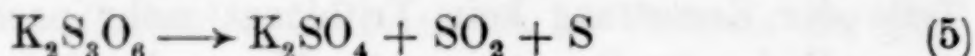


Fig. 4.

wenn der Trithionatzerfall stärker einsetzt, so hängt sein Auftreten mit dem des Trithionats zusammen. Zugleich ist bemerkenswert, daß auch das Sulfat um so stärker unter den Reaktionsprodukten vorwiegt, je größer im Anfange der Zersetzung die Trithionatbildung war.

Ein näheres Eingehen auf diese Zusammenhänge ist ohne genauere Kenntnis des Verhaltens des Trithionats in der Hitze nicht möglich. Im Schrifttum findet sich die von

A. LANGLOIS¹⁾, dem Entdecker des Trithionats, herrührende und durch quantitative Untersuchung gestützte Angabe, daß bei Rotglut das Kaliumtrithionat glatt im Sinne der Gleichung



zerfällt. Für unsere Untersuchung kam es darauf an, den zeitlichen Verlauf der Trithionatzersetzung bei verschiedenen Temperaturen zu verfolgen, um zu ermitteln, in welcher Weise die bei 150° und 180° bei der Zersetzung des Pyrosulfits schließlich auftretenden Produkte von dem Zerfall des anfangs entstandenen Trithionats herrühren.

Das für die Versuche benötigte Kaliumtrithionat wurde durch Einleiten von Schwefeldioxyd in starke Kaliumthiosulfatlösung hergestellt und durch dreimaliges Umkristallisieren aus 35° warmem Wasser gereinigt. Die Analyse ergab

	Gef.		Ber. für $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$
K	28,79	28,60 %	28,92 %
S	35,35	35,52	35,57

Das Salz war frei von Sulfat und von Jod verbrauchenden Stoffen.

Proben dieses Salzes wurden in der gleichen Weise wie die des Pyrosulfits im Stickstoffstrome erhitzt, und die Reaktionsprodukte nach den oben beschriebenen Verfahren bestimmt. Dabei trat eine Nebenerscheinung auf, die, so gering sie an Umfang war, doch zunächst, ehe sie ihrer Natur nach erkannt war, recht störend wirkte, da sie bei der Sulfatbestimmung nach dem Benzidinverfahren das Absetzen des Benzidinsulfats sehr verzögerte und Teile dieses Salzes leicht durch das Filter gehen ließ. Es entstanden nämlich kleine Mengen von SO_3 , die teils mit dem SO_2 entweichen, teils von dem schon entstandenen Sulfat als Pyrosulfat gebunden wurden. Um erstere Anteile zu bestimmen, wurden die aus dem Ofen austretenden Gase ohne weiteres in die Absorptionsvorlage geleitet. Mit Rücksicht auf den mitverdampfenden Schwefel durfte dies unbedenklich geschehen, da dieser sich fast vollständig an den kälteren Teilen des Reaktionsrohres niederschlägt, und die geringen, noch bis in die Vorlage gelangenden Schwefelmengen leicht abfiltriert werden konnten. Hierbei, wie überhaupt im ganzen Verlauf dieser Versuche, war der Luftsauerstoff vom Inhalt der Vorlage auf das sorgfältigste fernzuhalten. Zu seiner Analyse wurde zunächst mit Jod der aufgenommene Sulfitschwefel und dann in der so oxydierten

¹⁾ Lieb. Ann. 40 (1841), 103.

Lösung nach dem Benzidinverfahren der Sulfatschwefel bestimmt; seine Menge war stets etwas größer als die des Sulfitschwefels, der Unterschied entsprach dem überangenen SO_3 .

Durch seinen Gehalt an Pyrosulfat gab der Salzurückstand im Schiffchen mit Wasser eine sauer reagierende Lösung. Stellt man sich aus festem Pyrosulfat eine verdünnte wäßrige Lösung her, so beobachtet man bei ihrer Neutralisation mit Alkalilauge und mit Phenolphthalein als Indicator, daß, nachdem die Rötung eingetreten ist, sie immer schnell wieder verschwindet, bis sie schließlich über einige Minuten bestehen bleibt. Jetzt erst ist das Pyrosulfat neutralisiert. Diese Erscheinung hat ihre Ursache darin, daß die Hydrolyse des Pyrosulfats $\text{S}_2\text{O}_7'' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HSO}_4''$ nicht momentan verläuft. Wird nun eine Lösung, die noch unzersetztes Pyrosulfat enthält, mit Benzidinchlorhydrat versetzt, so fallen die letzten Teile des Benzidinsulfats langsam und in schwer filtrierbarer Form aus. Hat man aber die Lösung in der Weise zuvor neutralisiert, daß die Rotfärbung von Phenolphthalein eine Minute bestehen bleibt, so ist diese Störung verschwunden. Die Gegenwart von Trithionat stört bei derartiger Durchführung der Neutralisierung übrigens nicht, da es für eine verdünnte Lösung dieses Salzes mehrere Minuten dauert, bis ein kleiner Alkaliüberschuß durch Verseifung des Trithionats wieder verschwindet.

Da bei vielen dieser Versuche die Lage der Temperatur beträchtliches Verdampfen von freiem Schwefel zur Folge hatte, wurde seine Menge aus der im Rückstande sich findenden und aus der um die aufgefundenen $(\text{SO}_2 + \text{SO}_3)$ -Mengen verminderten Gewichtsabnahme des Schiffcheninhalts bestimmt. Die erwähnten Nebenerscheinungen wurden freilich erst im Laufe der Untersuchung erkannt; die Versuche, bei denen sie noch nicht berücksichtigt wurden, sind in der folgenden Tab. 6 (S. 300) mit * bezeichnet.

Diese Versuche zeigen, daß Kaliumtrithionat in der Tat bereits bei 150° sich zu zersetzen beginnt, sein Zerfall bei dieser Temperatur aber so langsam vor sich geht, daß selbst nach 8 Stunden erst 7% des Trithionats zerstört sind.

Auch bei 180 — 185° ist nach 6 Stunden nur wenig mehr als $\frac{1}{4}$ des Trithionats verschwunden, während bei einer 20° höheren Temperatur der Zerfall nach 5 Stunden schon 91% erreicht hat und bei 250° in einer Stunde bereits vollständig ist. Vergleicht man diese Werte mit der Geschwindigkeit, mit der bei der Zersetzung des Pyrosulfits nach den vorangehenden Untersuchungen bei

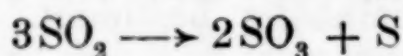
Tabelle 6.

Zersetzung des Kaliumtrithionats bei verschiedenen Temperaturen
im Stickstoffstrome.

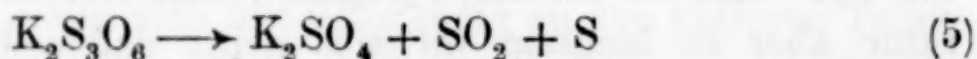
Ver- such Nr.	Ver- suchs- dauer in Std.	Tempe- ratur ° C	SO ₄ -S	SO ₄ ''-S	SO ₃ -S		Freier S		Tri- thionat-S
					im Rück- stand	flüchtig	im Rück- stand	flüchtig	
in % des angewandten Triithionat-S									
24*	1	150	0,2	1,4	—	—	—	1,1	97,7
25*	8	150	0,7	2,2	—	—	—	1,3	93,0
26*	6	180—185	5,8	8,7	—	—	1,3	6,1	72,6
27	1	200	4,5	6,4	0,5	0,6	1,2	5,6	80,7
28	3	200 - 205	17,2	21,8	1,2	0,5	1,3	21,8	37,4
29	5	200—205	27,2	30,4	1,3	—	0,6	30,4	8,9
30	1	250	30,2	33,2	1,1	0,9	—	34,3	—

150° und 180° das im ersten Stadium der Versuche entstandene Trithionat später wieder zerfällt, so erscheinen diese auffallend größer als die, mit der anfangs reines Trithionat sich zersetzt; denn von dem bei 150° nach 8 Stunden entstandenen Trithionat zersetzte sich in den nächsten 8 Stunden die Hälfte, und der bei 180° nach einer Stunde erreichte Höchstwert des Trithionats ging in den nächsten 7 Stunden um 80% herab.

Als Zersetzungsprodukte des Trithionats wurden bei allen Temperaturen nur diejenigen gefunden, welche schon LANGLOIS feststellte: Sulfat, Schwefel und Schwefeldioxyd. Als Nebenprodukt tritt nur in ganz untergeordnetem Maße Schwefeltrioxyd auf. Man darf annehmen, daß hier aus Gründen, die nicht ermittelt werden konnten, ein kleiner Teil des Schwefeldioxyds sich nach



zersetzt. Rechnet man demgemäß $\frac{3}{2}$ vom gesamten gefundenen SO₃-Schwefel dem SO₂-Schwefel zu und $\frac{1}{2}$ von jenem vom freien Schwefel ab, so ergibt sich, daß die Zersetzung des Trithionats recht genau, also ausschließlich, nach



vor sich geht, d. h. in der Weise, daß sich der Trithionatschwefel zu je $\frac{1}{3}$ auf jedes seiner Zersetzungsprodukte verteilt. Vor allem wichtig ist es, daß unter den Zersetzungsprodukten niemals auch nur eine Spur von Thiosulfat sich bemerkbar machte. Wenn in wäßriger Lösung das Thiosulfat neben dem Sulfat das alleinige primäre Zersetzungsprodukt des Trithionats ist, so beruht dies, wie wir wissen, nur auf der hydrolytischen Wirkung des Wassers.

Am Verhalten des Trithionats in der Hitze, sowohl am zeitlichen Verlauf seines Zerfalls, als auch an der Art und Menge seiner Zerfallsprodukte, ändert sich nichts, wenn man die Zersetzung statt im Strome von Stickstoff im Strome von Schwefeldioxyd oder im geschlossenen Apparat in der vom Salze selbst erzeugten Schwefeldioxydatmosphäre vornimmt, oder wenn man 1 Mol Trithionat von vornherein auf das Innigste mit 1 Mol Sulfat oder mit 1 Mol Pyrosulfit mischt. Da vor allem im letzteren Falle eine Möglichkeit zu bestehen schien, für den Unterschied im Verhalten des reinen und des aus Pyrosulfit entstehenden Trithionats eine Deutung zu finden, da eine Umsetzung im Sinne der Gleichung $K_2S_3O_6 + K_2S_2O_5 \rightarrow K_2SO_4 + K_2S_2O_3 + 2SO_2$ denkbar ist, seien die für die Prüfung dieser Möglichkeit ausgeführten Versuche nach ihren Ergebnissen in der Tab. 7 angegeben.

Tabelle 7.

Zersetzung eines sehr innigen Gemisches von 1 Mol $K_2S_2O_5$ + 1 Mol $K_2S_3O_6$ (vom Gesamtschwefel 40% als Pyrosulfit-S und 60% als Trithionat-S) im Stickstoffstrome.

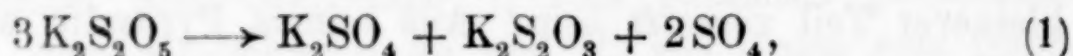
Versuch Nr.	Temperatur ° C	Versuchsdauer in Std.	SO ₂ -S	Thio- sulfat-S	Pyro- sulfit-S	Sulfat-S	Tri- thionat-S	Freier S
			in % vom Gesamtschwefel					
31	150	4	1,5	1,8	34,4	3,2	57,0	0,8
32	220	1	25,0	8,5	0,3	30,3	17,5	18,2

Von diesen Versuchen ist Nr. 31 vergleichbar mit Versuch Nr. 15 und (zum Teil) mit Nr. 25, Nr. 32 mit Versuch Nr. 1 und (zum Teil) mit Nr. 27 und 30. Bei 150° zeigte sich reines Trithionat nach 8 Stunden nur zu 7% zerfallen, in 4 Stunden muß also ein noch kleinerer Teil zersetzt sein. Aus reinem Pyrosulfit waren dagegen in Versuch 15 nach 4 Stunden 13% seines Schwefels in Trithionat übergegangen, während noch 72% des Pyrosulfits erhalten geblieben waren. Man hätte also bei Versuch 31 ein geringes Anwachsen des Trithionatschwefels erwarten sollen. Tatsächlich wurde ein kleiner Rückgang von 5% in seiner Menge gefunden, während vom angewandten Pyrosulfitschwefel 86% unverändert blieben; die eingetretene Umsetzung war zu geringfügig, um sichere Schlüsse zu erlauben, jedoch scheint eine gegenseitige Einwirkung beider Salze bei 150° nicht einzutreten. Bei 220° sind nach einer Stunde noch 29% vom angewandten Trithionat-S übrig. Das Pyrosulfit aber, das, wenn es allein unter diesen Bedingungen erhitzt wird, zu 69%

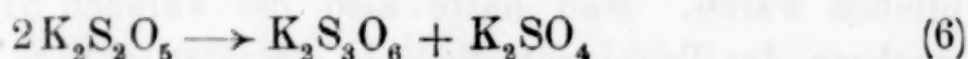
zerfällt, ist fast ganz verschwunden, und da die Menge freien Schwefels statt der dem Verbrauch an Trithionat entsprechenden von 14,2% den Betrag von 18,2% aufweist, hat jetzt auch die Wechselwirkung zwischen Thiosulfat und Schwefeldioxyd stattgefunden, die sonst bei 220° im Stickstoffstrome ausbleibt, aber hier durch die von der Trithionatzersetzung herrührende Steigerung des Partialdruckes des SO₂ begünstigt war. Wenn somit der Zerfall des Pyrosulfits durch die Gegenwart des Trithionats hier begünstigt ist, so lehren die Versuche doch, worauf es bei ihnen allein ankommt, daß die Zersetzung des Trithionats durch eine Wechselwirkung mit dem Pyrosulfit nicht gefördert wird, auch wenn man zugibt, daß ein noch so sorgfältig hergestelltes Salzgemisch an Innigkeit der gegenseitigen Berührung seiner Bestandteile hinter einem durch Zersetzung eines einheitlichen Salzes entstandenen Gemisches von molekularer Durchdringung weit zurücksteht.

Wenn aber z. B. das Ausbleiben des Trithionats bei der Zersetzung des Pyrosulfits bei 220° darauf beruhen sollte, daß es mit diesem in sehr schnelle Wechselwirkung tritt, so hätte doch bei unseren Versuchen eine weitgehende Steigerung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Trithionats gegenüber der am reinen Salz nicht so weit ausbleiben dürfen, wie es der Fall ist.

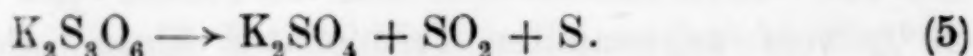
Nach diesen Erfahrungen muß man es also als ausgeschlossen ansehen, daß das Trithionat ganz allgemein als Zwischenprodukt beim Zerfall des Pyrosulfits auftritt, sondern darf jenes Salz nur als das Erzeugnis eines Nebenvorganges bei diesem Zerfall ansprechen. Dieser Zerfall verläuft demnach bei der tiefsten Temperatur, bei der er merkliche Geschwindigkeit besitzt, gleichzeitig nach zwei Richtungen: einerseits im Sinne von Gleichung (1)



andererseits unter Bildung von Trithionat. Für diese ist es die einfachste Annahme, daß sie im Sinne der Gleichung



vor sich geht. Dem entspricht es, daß beim Auftreten von Trithionat die Sulfatmenge weit größer ist, als sie im Sinne von Gleichung (1) nach dem entstandenen Thiosulfat sein sollte. Das Trithionat zerfällt dann, nachdem es sich bis zu einem gewissen Grade angereichert hat, nach:



Unter Zugrundelégung dieser Gleichungen kann man nach den

Versuchsergebnissen z. B. bei 150° (Tabelle 4) aus der Menge des entstandenen Thiosulfats den nach (1) zerfallenen Anteil des Pyrosulfits ermitteln; da andererseits der von letzterem verbliebene Anteil bekannt ist, so ergibt sich der von ihm nach (6) umgesetzte Anteil und aus dem gefundenen Trithionat bzw. dem freien Schwefel der Teil des Trithionats, der nach (5) weiter verwandelt ist. Danach kann man die Beträge der einzelnen Reaktionsprodukte berechnen und mit den gefundenen vergleichen. Im folgenden ist der nach (1) umgesetzte Teil des Pyrosulfitschwefels mit *A*, der nach (6) insgesamt umgesetzte mit *B* und der von *B* nach (5) weiter zersetzte Teil mit *C* bezeichnet, und zwar stets wieder in Hundertteilen des angewandten Pyrosulfitschwefels. So gewinnt man den folgenden Vergleich:

	Versuch 16		Versuch 17		Versuch 18	
	<i>A</i> = 30, <i>B</i> = 38, <i>C</i> = 4		<i>A</i> = 50, <i>B</i> = 35, <i>C</i> = 15		<i>A</i> = 60, <i>B</i> = 33, <i>C</i> = 32	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
SO ₂ -S	11	9,8	20,5	19,8	28	26,9
S ₂ O ₃ -S	10	10,4	16,7	16,8	20	19,8
SO ₄ -S	21	22,3	29,2	31,9	36	36,4
S ₃ O ₆ -S	26	25,3	11,6	11,6	1	1,2
S	1	1,0	2,7	3,8	8	6,2

Diese Gegenüberstellung lehrt, daß, soweit es bei dem verwickelten Gange der Analysen möglich ist, in der Tat im Sinne der vorstehenden Überlegungen die bei 150° entstandenen Zersetzungsprodukte des Pyrosulfits stöchiometrisch durch das Zusammenwirken der Vorgänge (1), (6) und (5) zustande gekommen sind.

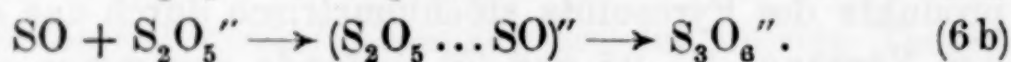
Ähnliches gilt auch für 180°, nur daß hierbei Vorgang (6) früher zurück- und Vorgang (5) früher hervortritt.

Besonderes Interesse bietet die Entstehung des Trithionats. Es ist sehr auffallend, daß, während der nach Vorgang (1) zerfallende Anteil *A* des Pyrosulfits mit der Reaktionsdauer fortschreitet, der zur Trithionatbildung dienende Gesamtteil *B* des Pyrosulfits im späteren Verlaufe der Zersetzung nicht mehr ansteigt, sondern daß das im ersten Teile des Zerfalls ziemlich rasch entstandene Trithionat, sobald sein eigener Zerfall begonnen hat, aufhört aus dem Pyrosulfit weiter zu entstehen, und von nun an nur noch zerfällt. Schon der scharf ausgeprägte Höchstwert in den Kurven der Figuren 3 und 4 deutet auf diesen Sachverhalt hin. Als Grund dafür wurde vermutet, daß Vorgang (6) in einem der entstehenden

Stoffe ein Hemmnis, einen negativen Katalysator, findet. Das könnte nur der freie Schwefel sein. Deshalb wurde Pyrosulfit auf 4 Teile seines Schwefelgehalts mit einem Teil reinstem, gefällttem Schwefel innigst gemischt, und diese Mischung 4 und 8 Stunden im Stickstoffstrome auf 150° erhitzt. Die Vermutung bestätigte sich aber nicht, denn die Trithionatbildung blieb jetzt keineswegs aus, ja erschien kaum beeinträchtigt gegenüber der bei Anwendung von reinem Pyrosulfit gefundenen. Die Ursache dafür, daß das Trithionat, nachdem sein Zerfall eingesetzt hat, zu entstehen aufhört, konnte somit durch die Versuche nicht gefunden werden.

d) Theoretische Erörterung der vorangehenden Versuche.

Da bei allen Zerfallsvorgängen des Pyrosulfits und seiner Umwandlungsprodukte Sulfat entsteht, ist die Neigung der das Anion S_2O_5'' bildenden Atome, die symmetrische Anordnung des SO_4'' anzunehmen, überall als die Triebkraft der Umwandlungen anzusehen. In einfachster Weise kann S_2O_5'' dieser Triebkraft folgen, wenn es SO abspaltet. Diese höchst unbeständige Verbindung muß aber alsbald zu weiteren Umwandlungen Anlaß geben. Stellt man sich vor, daß sie zunächst von einem zweiten S_2O_5'' gebunden wurde, so entstünde ein Anion, das die Zusammensetzung des Trithionatanions hätte, dieses selbst aber noch nicht wäre, sondern nur die Möglichkeit hätte, in das normale Trithionatanion überzugehen.

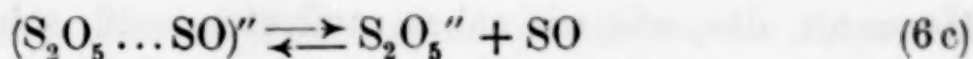


Diese Vorstellung wird dadurch nahegelegt, daß auch bei der Selbstzersetzung der wäßrigen Lösungen des Bisulfits und der schwefligen Säuren mannigfache Erscheinungen auf das vorübergehende Auftreten von SO hindeuten.

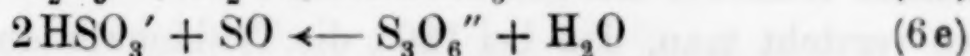
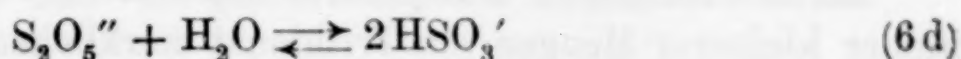
Ein Anion $(S_2O_5 \dots SO)''$ erinnert in seiner Natur an das Anion $(S_2O_3 \dots SO_2)''$, denn in beiden liegen koordinative Verbindungen der beiden Oxydationsstufen SO und SO_2 vor. $(S_2O_3 \dots SO_2)''$ ist gelb gefärbt.¹⁾ Es liegt nahe, als Ursache für die mit dem Entstehen des Trithionats bei 150° auftretende Gelbfärbung das Anion $(S_2O_5 \dots SO)''$ zu vermuten. Daß diese Gelbfärbung beim Auflösen der Substanz in Wasser sofort verschwindet, zeigt, daß es nicht etwa das Anion $(S_2O_3 \dots SO_2)''$ ist, das sie hervorruft, da dessen

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 155 (1926), 155, 165 ff.

Gelbfärbung beim Lösen in Wasser bestehen bleibt. Gelangt aber $(S_2O_5 \dots SO)''$ in Wasser, so kann das zunächst vermutlich eintretende Gleichgewicht

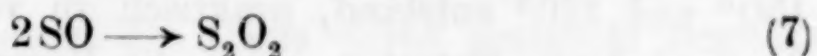


nicht bestehen bleiben, da sofort die Vorgänge:

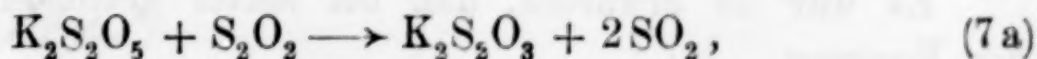


eintreten und alles $(S_2O_5 \dots SO)''$ zum Zerfall bringen müssen. Daher muß auch ein im festen Zersetzungsprodukte auftretendes Anion $(S_2O_5 \dots SO)''$, wenn jenes zum Zwecke der Analyse gelöst werden mußte, als S_3O_6'' erscheinen. Man kann daher, streng genommen, nicht sagen, daß beim Pyrosulfitzerfall bei 150° wirklich das gewöhnliche Trithionat entsteht; in der gelben Verbindung liegt es sicher nicht vor. Welchen Teil der im festen Salzgemisch auftretenden S_3 -Anionen sie ausmacht, ist nicht zu beurteilen. Bei 180° ist die gelbe Verbindung, wie oben erwähnt, im festen Zersetzungsprodukt nicht mehr zu erkennen. Aber auch hier zeigte sich die überraschende Tatsache, daß das aus Pyrosulfit entstandene Trithionat weit schneller in Sulfat, Schwefel und Schwefeldioxyd zerfällt als das aus wäßriger Lösung hergestellte. Es ist denkbar, daß zu der Atomanordnung $(S_2O_5 \dots SO)''$ und $S \begin{smallmatrix} \swarrow SO_3' \\ \searrow SO_3' \end{smallmatrix}$ noch eine oder mehrere andere isomere auftraten, die in Wasser ebenfalls die in diesem beständige Anordnung des normalen Trithionats annähmen und im festen Salze schneller als jene in die stabileren Zersetzungsprodukte zerfielen. Ein Weg zur experimentellen Verfolgung dieser Vermutungen ist zunächst nicht zu sehen.

Für das bei Vorgang (6a) vermutlich abgespaltene SO ist nun aber außer Vorgang (6b) noch die weitere Folgereaktion



denkbar, die zum Anhydrid der Thioschwefelsäure führen würde. Wenn dieses aus dem Pyrosulfit das Anhydrid der schwefligen Säuren austriebe:



so wäre, da die Summe der Gleichungen (6a), (7) und (7a) zu der Gleichung

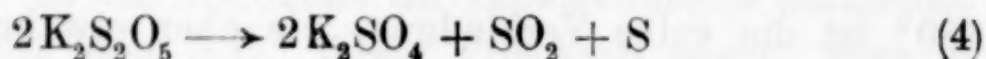
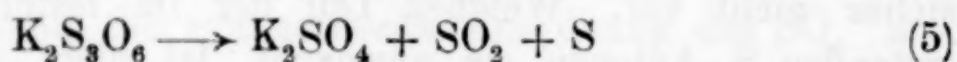
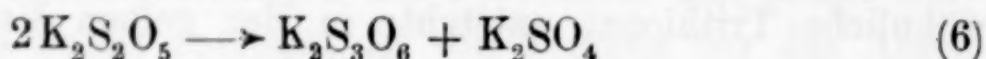
$$3K_2S_2O_5 \longrightarrow 2K_2SO_4 + K_2S_2O_3 + 2SO_2$$

führt, Vorgang (1) auf den gleichen Grundvorgang wie Vorgang (6), den der Bildung des Trithionats oder eines Isomeren von ihm, zurück-

geführt. Irgendein Stoff, welcher die Polymerisation von SO zu S_2O_2 so beschleunigte, daß SO den Vorgang (6b) nicht mehr merklich durchführen könnte, bildete dann für diesen Vorgang das Hemmnis, das, wie wir sahen, auftreten muß, sobald der freiwillige Zerfall des aus Pyrosulfit entstandenen Trithionats eingesetzt hat.

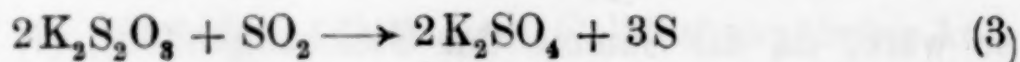
Da mit steigender Temperatur dieser Zerfall schon nach Bildung immer kleinerer Mengen von Trithionat merklichen Umfang annimmt, so versteht man, daß bei 180° die Trithionatbildung gegenüber 150° stark zurücktritt, und daß sie bei 220° unmerklich geworden ist. Es müßte also mit steigender Temperatur, gegebenenfalls unter Beförderung durch einen Katalysator, die Polymerisation von SO zu S_2O_2 begünstigt werden, was wohl als möglich angesehen werden kann.

Entstehung und Zerfall von Trithionat führen im Endergebnis:



zu der gleichen Bruttogleichung, zu der man auch, wie oben dargestellt, für die Wechselwirkung von Thiosulfat und Schwefeldioxyd unter den nach Vorgang (1) entstehenden Umsetzungsprodukten gelangt. Das kann nicht überraschen, da in beiden Fällen die Umsetzung zwischen den Oxydationsstufen SO und SO_2 den Vorgang vermittelt, der sich offenbar unmittelbar nicht abspielen kann, sondern unterhalb von 220° das Trithionat oder ein Isomeres von ihm, bei 220° aber das Thiosulfat als Vermittler braucht. Indem jenes mit von 150° an steigender Temperatur immer mehr in seiner Entstehung gehemmt wird, tritt der freie Schwefel unter den Zersetzungsprodukten des Pyrosulfits mit steigender Temperatur zurück, um bei 220° unter den Versuchsbedingungen, unter denen er bei 150° und 180° entstand, praktisch zu verschwinden und hier nur dann wieder aufzutreten, wenn die Versuchsbedingungen dahin geändert wurden, daß das Schwefeldioxyd über den Zersetzungsprodukten des Pyrosulfits auf höheren Partialdruck gelangen konnte.

Es war zu erwarten, daß bei weiter gesteigerter Temperatur der Vorgang



auch bei kleinerem SO_2 -Druck zu größerer Geschwindigkeit gelangen würde, daß also auch bei der Durchführung der Pyrosulfitzersetzung im Stickstoffstrome mit fortgesetzt steigender Temperatur freier

Schwefel in zunehmendem Maße unter den Reaktionsprodukten wieder auftreten würde, nachdem sein Anteil an diesen bei 220° durch einen sehr nahe bei Null gelegenen Mindestwert gegangen war.

Vor allem unter diesem Gesichtspunkte wurden die folgenden Versuche unternommen, bei denen die Zersetzung des Pyrosulfits bei Temperaturen über 220° im Stickstoffstrome untersucht wurde.

e) Die Zersetzung des Kaliumpyrosulfits
bei Temperaturen über 220° .

Von den bei 220° entstehenden Zersetzungsprodukten des Kaliumpyrosulfits können, wie oben erörtert, Thiosulfat und Schwefeldioxyd unter Umständen schon bei 220° unter gegenseitiger Wechselwirkung wieder verschwinden. Außerdem kann Thiosulfat sich für sich zersetzen, doch tritt nach den Untersuchungen von M. BERTHELOT¹⁾ dies erst von 400° ab merklich ein. Schließlich kann auch das im Stickstoffstrome bei 220° unter den Reaktionsprodukten auftretende Sulfit für sich allein in Sulfat und Sulfid übergehen; aber dieser Vorgang nimmt erst von etwa 550° ab eine etwas größere Geschwindigkeit an.²⁾ Im Temperaturintervall von 220 — 400° ist hiernach ein durch die Wechselwirkung zwischen Thiosulfat und Schwefeldioxyd besonders gekennzeichnete Verlauf der Zersetzung des Pyrosulfits zu erwarten, während oberhalb 400° mit neuen, durch das Auftreten des Sulfids ausgezeichneten Zerfallsvorgängen zu rechnen ist.

Bei den Versuchen bei 220° zeigte sich schon eine recht beträchtliche Zersetzungsgeschwindigkeit des Pyrosulfits; es ist also nicht zu vermeiden, daß schon erhebliche Mengen dieses Salzes sich zersetzt haben, wenn eine oberhalb von 220° liegende Reaktionstemperatur erreicht wird. Um möglichst große, noch unzersetzte Mengen des Pyrosulfits der gewünschten Reaktionstemperatur auszusetzen, wurde das Anheizen des Ofens durch geeignete Regulierung der Stromstärke tunlichst schnell durchgeführt; die Temperaturen von 250 — 350° gelang es, in 10 — 12 Minuten zu erreichen. Für die höheren Temperaturen von 500 — 700° betrug die Anheizzeit 20 — 30 Minuten.

Zunächst seien die Ergebnisse der Versuche bis 400° in der Tab. 8 zusammengestellt.

¹⁾ *Compt. rend.* **96** (1883), 146.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **139** (1924), 275 ff.

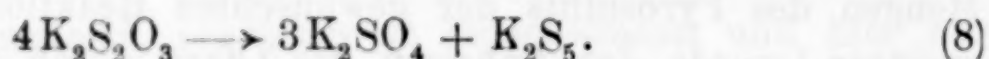
Tabelle 8.

Zersetzung von Kaliumpyrosulfit bei Temperaturen zwischen 220° und 400° und im Stickstoffstrome.

Versuch Nr.	Temperatur ° C	Versuchsdauer in Std.	SO ₂ -S	Thio- sulfat-S	Sulfat-S	Freier S	Pyro- sulfit-S	Sulfit- S
			in % des angewandten Pyrosulfit-S					
33	250	1	35,1	26,9	27,9	1,0	—	7,4
34	300	1	32,3	26,3	36,0	3,4	—	1,5
35	350—360	1	31,0	23,1	38,5	7,0	—	0,4
36	400—410	1	28,2	13,7	43,1	14,8	—	—

Die Versuche bestätigen die Erwartung. Die Zersetzung des Pyrosulfits ist in allen Fällen nach einer Stunde, wahrscheinlich schon in immer kleineren Bruchteilen dieser Zeit, beendet. Die rasche SO₂-Entwicklung unterdrückt immer mehr die Dissoziation $K_2S_2O_5 \rightarrow K_2SO_3 + SO_2$, und zugleich reagiert das Schwefeldioxyd immer lebhafter mit dem Thiosulfat, so daß mit steigender Temperatur diese beiden Stoffe immer mehr unter den Reaktionsprodukten zurück- und dafür Sulfat und freier Schwefel hervortreten. Bei 400° sind schon etwa 60% des Pyrosulfits im Sinne von Gleichung (3) umgesetzt und nur 40% im Sinne von Gleichung (1), während bei 220° in letzterer Art etwa 75%, in ersterer Art noch gar kein Pyrosulfit verschwand, dafür 25% unter Sulfitbildung, die ihrerseits bei 400° ganz unterdrückt ist.

Oberhalb von 400° tritt nach dem schon erwähnten Befunde von M. BERTHELOT der Selbstzerfall des Thiosulfats ein. Dieser verläuft, wie BERTHELOT, in Bestätigung früherer, qualitativer Versuche von C. RAMMELSBERG¹⁾, durch Vergleich des Jodverbrauchs vor und nach der Reaktion feststellte, im Sinne der Gleichung



Einige systematische Versuche über diese Zersetzung schienen nicht überflüssig, um für die am Pyrosulfit auszuführenden Versuche eine gesicherte Grundlage zu gewinnen. Daß hierfür benötigte Kaliumthiosulfat wurde durch Wechselwirkung von Sulfhydrat und Bisulfit dargestellt²⁾ und, nach Vorentwässerung im Vakuum über Schwefelsäure, bei 120—150° völlig entwässert. Die Analyse zeigte,

¹⁾ Pogg. Ann. 56 (1842), 297.

²⁾ F. FOERSTER u. E. MOMMSEN, Ber. 57 (1924), 258.

daß es sehr rein war. Proben des Salzes wurden in der gleichen Apparatur, wie sie für das Pyrosulfit benutzt wurde, im Stickstoffstrome erhitzt. Die Ergebnisse dieser Versuche, deren analytische Durchführung oben beschrieben ist, sind in der folgenden Tab. 9 zusammengestellt.

Tabelle 9.

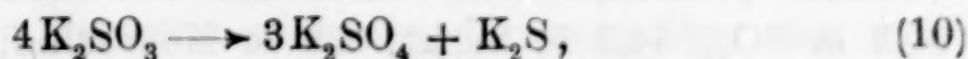
Zersetzung des Kaliumthiosulfats bei jedesmal einstündigem Erhitzen auf verschiedene Temperaturen im Stickstoffstrome.

Ver- such	Tempe- ratur	Thio- sulfat-S	Mono- sulfid-S = a	Poly- sulfid-S = b	Freier S verflücht.	Sulfat-S = c	a : b : c
Nr.	° C	in % des angewandten Thiosulfat-S					
37	400	100,0	—	—	—	—	
38	450	7,4	11,3	38,1	5,1	34,7	1 : 3,8 : 3,1
39	500	2,2	11,7	35,6	9,2	36,6	1 : 3,8 : 3,1
40	600	0,9	12,3	28,7	18,8	37,8	1 : 3,9 : 3,15
41	700	—	12,5	21,7	27,6	35,4	1 : 3,9 : 2,9

Bei einstündigem Erhitzen auf 400° bleibt das Kaliumthiosulfat noch ganz unverändert. Es ist bemerkenswert, daß auch das bei der Pyrosulfitzerersetzung entstehende Thiosulfat bei 400° noch nicht im geringsten zu Sulfid zerfällt, während oben gezeigt wurde, daß das aus Pyrosulfit entstehende Trithionat bei gegebener Temperatur erheblich schneller zerfällt als das gewöhnliche Trithionat. Bei 450° ist die Zersetzung des Thiosulfats schon eine weitgehende, und wohl dadurch sehr begünstigt, daß jetzt die ganze Salzmasse geschmolzen ist. Die Zersetzungsprodukte sind stets die gleichen: Sulfat und Polysulfid, nur daß mit steigender Temperatur die aus diesem verflüchtigten Schwefelmengen zunehmen. Wird das Polysulfid durch die Formel K_2S_{1+b} ausgedrückt, so entspricht im Sinne der oben beschriebenen Bestimmungsweise der Wert b dem Polysulfidschwefel. Aus der letzten Spalte der Tab. 9 ergibt sich, daß b sehr nahe = 4 gefunden wurde. Unsere Versuche bestätigen also für die Zersetzung des Thiosulfats die von BERTHELOT ermittelte Gleichung (8), nur muß der durch sie wiedergegebene Vorgang durch die Gleichgewichte



ergänzt werden, von denen (9a) durch Steigerung der Temperatur nach rechts, (9b) nach links verschoben wird. Der Zerfall des Thiosulfats verläuft also ganz analog dem des Sulfits:



nur daß er bei erheblich niedrigerer Temperatur sich vollzieht als dieser.

Für das Verhalten des Pyrosulfits beim Erhitzen auf höhere Temperatur war hiernach zu erwarten, daß von seinen schon während des Anheizens entstehenden Umsetzungsprodukten das Thiosulfat nach Überschreiten der Temperatur von 400° im Sinne von Gleichung (8) in Sulfat und Polysulfid sich umwandeln würde. Die in Tab. 10 zusammengestellten Versuche bestätigen dies.

Tabelle 10.

Verhalten des Kaliumpyrosulfits bei Temperaturen über 400°
und im Stickstoffstrome.

Ver- such	Tempe- ratur	Ver- suchs- dauer	SO ₂ -S	Thio- sulfat-S	Sulfat-S	Mono- sulfid-S	Poly- sulfid-S	Freier S ver- flüchtigt
Nr.	° C	in Std.	in % von angewandten Pyrosulfit-S					
42	500	1	31,7	?	46,8	3,3	10,6	6,1
43	600	1	30,3	0,4	47,9	2,9	7,3	12,1
44	700	1	31,6	—	46,7	3,5	5,7	11,0

Bei einstündigem Erhitzen auf 500° ist praktisch schon alles Thiosulfat verschwunden und, soweit es der Einwirkung des Schwefeldioxyds entging, in Sulfat und Polysulfid übergegangen. Die weitere Temperatursteigerung kann daher keine andere Wirkung mehr haben, als die Dissoziation des Polysulfids in Monosulfid und freien Schwefel zu fördern. Das ist, wie man sieht, der Fall. Da aber, wie die Versuche der Tab. 8 lehren, schon während des Anheizens ein Teil des Thiosulfats unter Abscheidung von freiem Schwefel sich zersetzt, muß hier das Verhältnis $\frac{\text{Polysulfid-S} + \text{freier S}}{\text{Monosulfid-S}} > 4$ sein; in der Tat ist es bei Versuch 42 und 44 etwa 5; bei Versuch 43 sogar 6,7. Da die Versuche der Tab. 8 des weiteren lehren, daß bei raschem Anheizen des Pyrosulfits sein Zerfall kein Sulfid liefert, war bei den Versuchen 43 und 44 auch der oberhalb 550° mögliche Zerfall des Sulfits ausgeschlossen.

Als aber in einem weiteren Versuch Nr. 45 so verfahren wurde, daß das Pyrosulfit zunächst durch vierstündiges Erhitzen im langsamen Stickstoffstrom auf 220° unter teilweiser Sulfidbildung zersetzt und dann erst die Temperatur rasch auf 600° gesteigert und hier 1 Stunde gehalten wurde, waren von 100 Teilen Pyrosulfit Schwefel 34,3 in SO₂, 44,3 in Sulfat, 4,9 in Monosulfid, 13,2 in Polysulfid

und 2,7 in freien Schwefel übergegangen. Im Vergleich zu Versuch 43, bei dem die Temperatur von 600° so schnell wie möglich erreicht wurde, ist der Monosulfid-S von 2,9 auf 4,9 gestiegen, und die größere Menge von ihm hält auch mehr S im Polysulfid zurück. Da hier aber so gut wie kein freier Schwefel auf anderem Wege entsteht als aus dem Polysulfid, andererseits der Zerfall des Sulfits nach (10) nur Monosulfid liefert, muß jetzt das Verhältnis $\frac{\text{Polysulfid-S} + \text{freier S}}{\text{Monosulfid-S}} < 4$ sein, und beträgt in der Tat 3,2.

Dieser Versuch lehrt, daß und wie der Verlauf der Zersetzung des Pyrosulfits bei höherer Temperatur auch von der Geschwindigkeit abhängig ist, mit der diese Temperatur erreicht wird. Wenn BERTHELOT unter Bedingungen, bei denen das Salz in Gegenwart des von ihm entwickelten SO_2 auf dunkle Rotglut gebracht wurde, nur glatte Umsetzung nach (4): $2 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 \longrightarrow 2 \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{S}$ fand, so kann das daran gelegen haben, daß hier während des Anheizens alles Thiosulfat vom SO_2 zerstört wurde, bevor die Temperatur von 400° erreicht war.

f) Das Verhalten des Natriumpyrosulfits in der Hitze.

Schließlich erschien es wichtig, auch festzustellen, wie weit die Erscheinungen bei der Zersetzung des Kaliumpyrosulfits etwa durch dessen Kation mitbeeinflusst seien; deshalb wurden auch einige Versuche mit dem Natriumpyrosulfid $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ durchgeführt. Da die Wärmetönung des Vorganges $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + 14900 \text{ cal}$ zeigt, daß die Dissoziationswärme des Natriumpyrosulfits weit niedriger ist als die des Kaliumpyrosulfits, ist nach der NERNST'schen Näherungsformel im Gleichgewicht $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2$ ein weit höherer Dissoziationsdruck zu erwarten, als für das Kaliumsalz; für 150°C ($T = 273 + 150^{\circ}$) ergibt er sich schon höher als 1 Atmosphäre.

Für die Untersuchung des Natriumpyrosulfits war die Arbeitsweise ganz die bisher benutzte: das Salz wurde im langsamen Stickstoffstrom zersetzt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 11, S. 312, zusammengestellt.

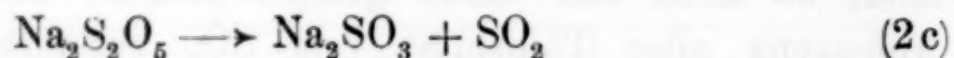
Diese Versuche lehren, daß bei der Hitzezersetzung des Natriumpyrosulfits qualitativ die gleichen Stoffe entstehen wie aus dem Kaliumsalz: Schwefeldioxyd, Trithionat, Sulfat, Thiosulfat, Sulfid und gegebenenfalls freier Schwefel. Dagegen ist quantitativ das Verhältnis der einzelnen Produkte untereinander gegenüber den aus

Tabelle 11.

Verhalten des Natriumpyrosulfits $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ beim Erhitzen
im langsamen Stickstoffstrom.

Ver- such	Tempe- ratur	Ver- suchs- dauer	$\text{SO}_2\text{-S}$	Thio- sul- fat-S	Sul- fat-S	Tri- thio- nat-S	Sul- fit-S	Pyro- sul- fit-S	Freier S
Nr.	° C	in Std.	in % des angewandten Pyrosulfit-S						
45	150	1	6,0	0,2	0,7	1,2	6,2	85,3	—
46	150	4	27,1	1,0	2,6	4,0	26,1	38,0	—
47	180	1	36,3	1,8	3,4	6,5	30,5	20,3	—
48	200	1	43,1	8,9	9,0	1,5	36,0	—	—
49	220	1	42,8	12,0	13,5	—	29,6	—	1,0

dem Kaliumsalze entstehenden in der erwarteten Richtung wesentlich geändert: bei allen Temperaturen wiegt das Schwefeldioxyd gegenüber den anderen Zersetzungsprodukten stark vor, und der Salzurückstand besteht zu einem sehr erheblichen Teile aus Sulfit. Der Vorgang



überwiegt hier infolge seiner höheren Dissoziationsspannung durchaus, so daß ihm die Hauptmenge des zerfallenden Natriumsalzes schon bei 150° unterliegt, und die anderen Vorgänge (6) und (1) in die Rolle von Nebenvorgängen zurückgedrängt sind; wenn sie überhaupt noch auftreten, so beruht dies darauf, daß sie auch gegenüber dem stark begünstigten, einfachen Dissoziationsvorgange noch recht merkliche Reaktionsgeschwindigkeit besitzen.¹⁾ Im übrigen aber gilt für sie das gleiche wie beim Kaliumsalz, insofern bei den niederen Temperaturen die Trithionatbildung (6) vorwiegt, wenn gleich Vorgang (2c) ihr so erhebliche Anteile des Pyrosulfits entzieht, daß sie weit geringeren Umfang annimmt als beim Kaliumsalz. Demgemäß war auch bei 150° keine Gelbfärbung des trithionathaltigen Salzurückstandes zu erkennen. Bei 200° und 220° tritt aber die Trithionatbildung zugunsten der Thiosulfatbildung wieder ganz zurück. Wenn dies der Fall ist, wie bei Versuch 48 und 49, sind die Mengen Thiosulfat- und Sulfatschwefel wieder etwa gleich, und der SO_2 -Schwefel ist etwa um den Betrag des Thiosulfatschwefels größer als der verbleibende Sulfitschwefel. Befindet sich aber

¹⁾ Auffallend ist es nach diesem Befunde, daß E. DIVERS [*Journ. Chem. Soc.* 47 (1885), 209] bei 10 Minuten langem Erhitzen von trockenem Na_2SO_3 in einem SO_2 -Strom auf 190° die Entstehung kleiner Mengen von Sulfat, Thiosulfat und Schwefel, also der Zersetzungsprodukte von Natriumpyrosulfit, beobachtete. Diese Angabe wurde noch nicht nachgeprüft.

Trithionat unter den Reaktionsprodukten, so überwiegt wieder der Sulfatschwefel den Thiosulfatschwefel bei weitem. Da aber die Trithionatbildung beim Zerfall des Natriumsalzes überhaupt nur eine geringe Rolle spielt, so könnte auch die Bildung freien Schwefels unterhalb von 220° nur in geringem Maße im späteren Verlaufe des Zerfalls hervortreten, der aber hier nicht verfolgt wurde.

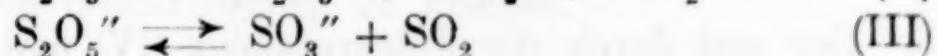
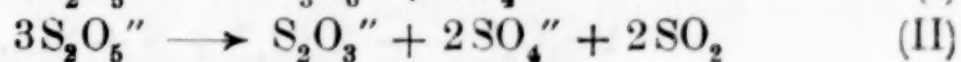
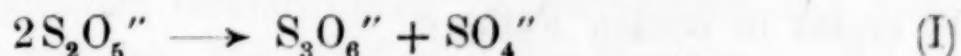
Bei Versuch 49 zeigte sich etwas freier Schwefel, ein Zeichen, daß die rasche und starke Entwicklung von SO_2 das Thiosulfat nach Vorgang (3) anzugreifen begann. Sie zeigte sich hier auch insofern wirksam, als Vorgang (2c) gegenüber dem bei 200° durchgeführten Versuch 48 deutlich zurücktritt, also offenbar durch den raschen Anstieg des Partialdrucks des Schwefeldioxyds eine Verzögerung erlährt. Bei weiter gesteigerter Temperatur könnte dies in erhöhtem Maße der Fall sein, doch wurden die Versuche nach dieser Richtung nicht ausgedehnt.

5. Schluß.

Die wichtigsten der durch die vorstehenden Versuche ermittelten Ergebnisse lassen sich in die folgenden Sätze zusammenfassen:

1. Die Zersetzung des kristallisierten Kaliumpyrosulfits $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ konnte von 150° aufwärts nach ihrem zeitlichen Verlaufe und der Art ihrer Zerfallsprodukte verfolgt werden.

2. Am Zerfall des Kaliumpyrosulfits, d. h. seines Anions $\text{S}_2\text{O}_5''$, können folgende primären Vorgänge zusammenwirken:



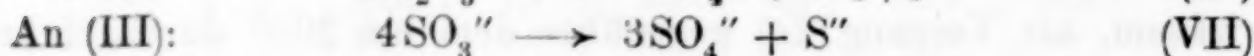
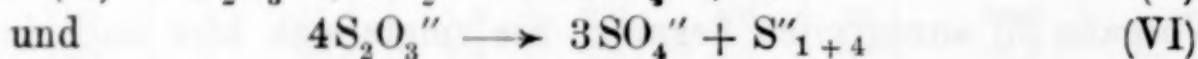
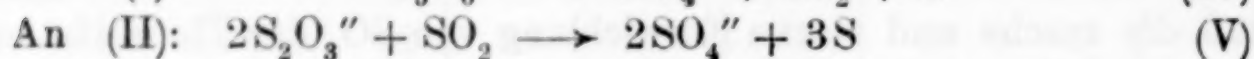
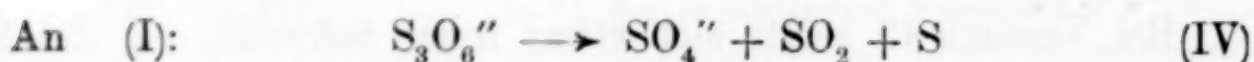
3. Vorgang (I) ist im Anfange der Zersetzung bei 150° der Hauptvorgang; mit steigender Temperatur tritt er auch im Anfange immer mehr zurück, und ist bei 220° nicht mehr nachweisbar. Er liefert primär ein gelblich gefärbtes Produkt, das sich in Wasser sofort farblos zu Trithionat löst, diesem vermutlich koordinativ isomer ist.

4. Vorgang (II) erstreckt sich mit steigender Temperatur über immer größere Anteile des Kaliumpyrosulfits und ist oberhalb 250° ausschließlich der primäre Zersetzungs Vorgang.

5. Vorgang (III) hat nach der hohen Dissoziationswärme des Kaliumpyrosulfits nur geringe Neigung zur Abspaltung vom SO_2 ; er tritt beim Kaliumpyrosulfit erst oberhalb von 200° hervor und auch dann nur, wenn der Partialdruck des durch Vorgang (II)

erzeugten SO_2 niedrig gehalten wird. Er wird also durch Überleiten eines indifferenten Gasstromes über das Pyrosulfit um so mehr begünstigt, je größer dessen Strömungsgeschwindigkeit ist, und wird andererseits verhindert, wenn das nach (II) erzeugte SO_2 über dem Salze verbleibt.

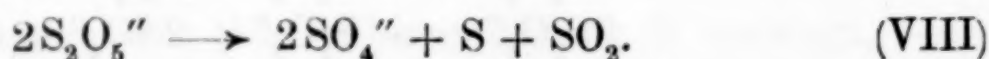
6. An die Vorgänge (I) bis (III) schließen sich Folgevorgänge an:



7. Vorgang (IV) tritt ein, sobald die Menge des Trithionats (bzw. seines Isomeren) einen gewissen Betrag erreicht hat, und bringt das im Anfange der Zersetzung entstandene $\text{S}_3\text{O}_6''$ zum Verschwinden, noch bevor das letzte Pyrosulfit zersetzt ist; je höher die Temperatur, um so niedriger liegt der Betrag an $\text{S}_3\text{O}_6''$, bei dem (IV) einsetzt.

8. Vorgang (V) begleitet (II) um so erheblicher, je höher der Partialdruck an SO_2 durch (II) steigt, je weniger also SO_2 entfernt wird, oder je mehr durch Temperatursteigerung die Geschwindigkeit von (II) steigt. Bei 220° im geschlossenen Apparat, oder oberhalb von 250° bis 400° auch im langsamen Stickstoffstrom, beherrschen Vorgang (II) und (V) die Zersetzung des Kaliumpyrosulfits vollständig.

9. Die Vereinigung der Gleichungen (I) und (IV), sowie (II) und (V) ergibt in beiden Fällen:



Der erst durch die Folgevorgänge (IV) und (V) unter den Reaktionsprodukten auftretende freie Schwefel geht also seiner Menge nach zunächst zurück, wenn die Temperatur von 150° an steigt und dadurch Vorgang (I) an Umfang abnimmt, erreicht bei 220° fast den Wert 0, soweit dort Vorgang (V) noch ausgeschlossen ist, und steigt, wenn mit weiter zunehmender Temperatur Vorgang (V) immer mehr hervortritt, stetig an, bis schließlich unter den Reaktionsprodukten auch das Thiosulfat verschwindet, und diese ganz der Gleichung (VIII) entsprechen.

10. Bei höherem SO_2 -Druck tritt dieser Endzustand schon bei 220° ein.

11. Vorgang (VI) tritt erst oberhalb 400° ein und nur dann, wenn diese Temperatur erreicht wird, bevor Vorgang (V) alles Thiosulfat zerstört hat.

12. Vorgang (VII) hat erst von 550° eine merkliche Geschwindigkeit und kann sich nur dann bemerkbar machen, wenn durch die Art der bis zur Erreichung dieser Temperatur schon eingetretenen Zersetzung Sulfit entstanden ist.

13. Die Zersetzung des Natriumpyrosulfits $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ liefert qualitativ die gleichen Produkte wie die des Kaliumsalzes; quantitativ ist sie aber von der dieses Salzes dadurch sehr verschieden, daß die Dissoziationswärme für (III) hier sehr viel kleiner, der Dissoziationsdruck das SO_2 demgemäß viel höher ist als beim Kaliumsalz, so daß (III) schon von 150° an der Hauptzersetzungs-vorgang ist.

14. Der sehr verwickelte Verlauf der Zersetzung der Pyrosulfite ist also veranlaßt durch Übereinanderlagerung mehrerer Vorgänge, deren Umfang in wechselndem Maße bestimmt ist durch die Art der mit S_2O_5 verbundenen Kationen, durch die Art des primären Vorganges, durch die Temperatur, die Schnelligkeit von deren Steigerung und durch den Partialdruck des Schwefeldioxyds bzw. die auf diesen wirkenden Versuchsbedingungen. Die systematische Verfolgung der Zersetzung hat die Wirkung dieser einzelnen Einflüsse so weit kennen gelehrt, daß der Gang der Zersetzung für gegebene Bedingungen in großen Zügen in Übereinstimmung mit der Beobachtung vorausgesagt werden konnte.

15. In theoretischer Hinsicht wurde versucht die Vorgänge (I) und (II) auf den gleichen Grundvorgang zurückzuführen und diesen in Zusammenhang mit dem für den Zerfall des Bisulfits in wäßriger Lösung maßgebenden Grundvorgang zu bringen.

Dresden, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, 5. Oktober 1926.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1926.

Die spezifischen Wärmen der Systeme Schwefelsäure-Wasser, Eisenvitriol-Wasser, Schwefelsäure-Eisenvitriol-Wasser.

VON GG. AGDE UND H. HOLTSMANN.

Mit 3 Figuren im Text.

Zur Berechnung der wärmetechnischen Verhältnisse bei der Herstellung von Eisenvitriol war es notwendig, die spezifischen Wärmen der Systeme Schwefelsäure-Wasser, Eisenvitriol-Wasser, Schwefelsäure-Eisenvitriol-Wasser im Temperaturgebiet zwischen 25–45° zu bestimmen. Mit Rücksicht darauf, daß im Schrifttum Angaben über die spezifischen Wärmen von Vitriollösungen nicht vorhanden sind und, wie orientierende Bestimmungen an anderen Vitriolen gezeigt haben, die erzielten Ergebnisse typisch sind für andere Vitriole, werden sie nachstehend bekannt gegeben.

Die Bestimmungen sind so ausgeführt worden, daß zur Aufnahme der Flüssigkeit, deren spezifische Wärme bestimmt werden sollte, ein zylindrisches Gefäß aus Silber von 86 mm Höhe und 23 mm Durchmesser diente. Zum Erwärmen der zu untersuchenden Flüssigkeit wurde ein von außen beheiztes, unmittelbar über dem Calorimeter angebrachtes, elektrisch beheiztes Glasgefäß mit Untenentleerung benutzt, durch Einleiten eines Kohlensäurestromes wurde für dauernde Durchmischung während des Erwärmens und Ausfließens gesorgt und gleichzeitig jede Oxydation vermieden. Das Calorimetergefäß stand in Bechergläsern und diese wieder in einem Glasbehälter mit Wärmeschutz.

Beide Bechergläser waren mit Stanniol vor Wärmeabstrahlung geschützt, nach oben wurde das System durch einen, innen ebenfalls mit Stanniol belegten Pappdeckel vor Wärmeabstrahlungsverlusten geschützt. Mit einem Glasrührer, der in der Sekunde einmal auf- und abwärts bewegt wurde, wurde für möglichst gleichmäßigen Wärmeübergang gesorgt. Die Temperatur im Anheizgefäß wurde mittels geeichtem Thermometer bis zu 0,02° abgelesen, im Calorimetergefäß wurde ein Beckmannthermometer benützt. Das Gewicht der Calorimeterflüssigkeit wurde mit 0,1 g Genauigkeit abgewogen, das Gewicht der Flüssigkeit im Silbergefäß wurde auf der analytischen Wage bestimmt. Die Korrekturen sind nach der LANGBEIN'schen Formel berechnet worden.

Tabelle 1. (Fig. 1.)

Spez. Wärmen von Schwefelsäurelösungen zwischen 25—45° C.

$\frac{\%}{100} \text{H}_2\text{SO}_4$	Spez. Wärme	$\frac{\%}{100} \text{H}_2\text{SO}_4$	Spez. Wärme	$\frac{\%}{100} \text{H}_2\text{SO}_4$	Spez. Wärme
1	0,990	21	0,831	41	0,673
2	0,985	22	0,824	42	0,665
3	0,978	23	0,815	43	0,658
4	0,970	24	0,809	44	0,650
5	0,960	25	0,800	45	0,643
6	0,950	26	0,794	46	0,635
7	0,945	27	0,785	47	0,628
8	0,935	28	0,775	48	0,621
9	0,925	29	0,765	49	0,614
10	0,918	30	0,760	50	0,606
11	0,910	31	0,750	55	0,570
12	0,903	32	0,744	60	0,535
13	0,895	33	0,736	65	0,504
14	0,885	34	0,727	70	0,473
15	0,880	35	0,720	75	0,448
16	0,870	36	0,713	80	0,424
17	0,861	37	0,705	85	0,404
18	0,855	38	0,695	90	0,380
19	0,845	39	0,689	95	0,356
20	0,839	40	0,680	100	0,338

Tabelle 2. (Fig. 2.)

Spez. Wärmen von Eisenvitriollösungen zwischen 25—45° C.

$\frac{\%}{100} \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Spez. Wärme	$\frac{\%}{100} \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Spez. Wärme	$\frac{\%}{100} \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Spez. Wärme
1	0,999	23	0,848	45	0,767
2	0,973	24	0,845	46	0,765
3	0,963	25	0,840	47	0,760
4	0,953	26	0,835	48	0,757
5	0,945	27	0,833	49	0,752
6	0,933	28	0,828	50	0,750
7	0,930	29	0,825	51	0,745
8	0,923	30	0,820	52	0,742
9	0,915	31	0,817	53	0,740
10	0,910	32	0,813	54	0,735
11	0,903	33	0,810	55	0,732
12	0,898	34	0,806	56	0,730
13	0,893	35	0,802	57	0,727
14	0,888	36	0,799	58	0,722
15	0,883	37	0,795	59	0,720
16	0,878	38	0,791	60	0,717
17	0,875	39	0,787	61	0,715
18	0,870	40	0,783	62	0,712
19	0,865	41	0,780	63	0,707
20	0,860	42	0,777	64	0,705
21	0,856	43	0,773	65	0,702
22	0,853	44	0,770		

Kurven der spezifischen Wärmen von Schwefelsäure-Wasserlösungen.

I = experimentell ermittelt. II = berechnet.

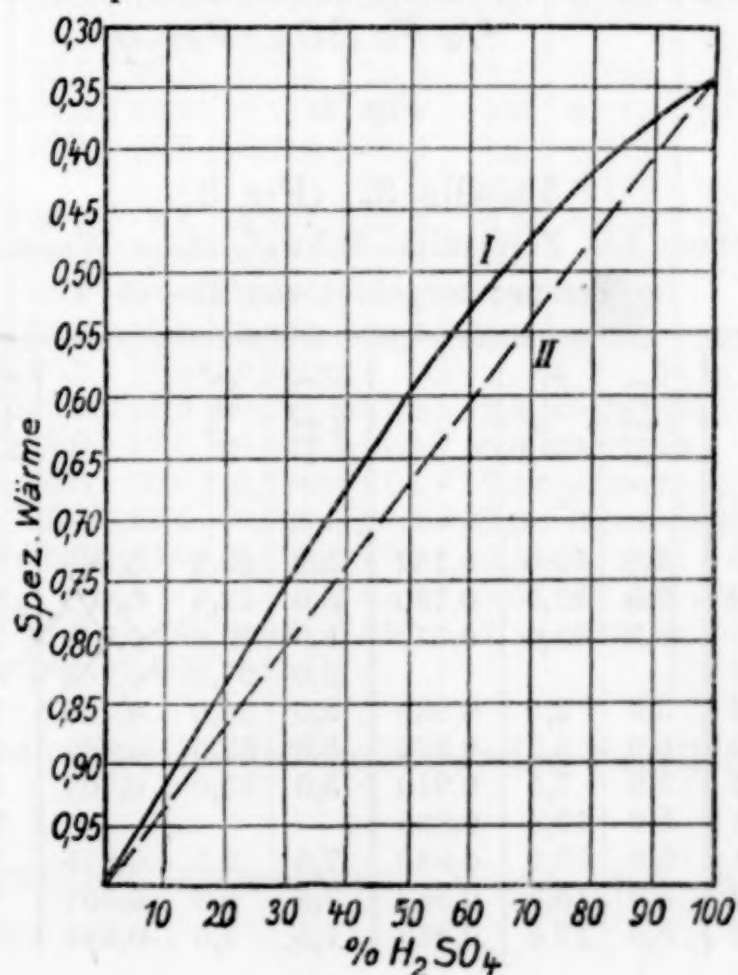


Fig. 1.

Kurven der spezifischen Wärmen von Eisenvitriollösungen in Wasser.
I = experimentell ermittelt. II = berechnet.

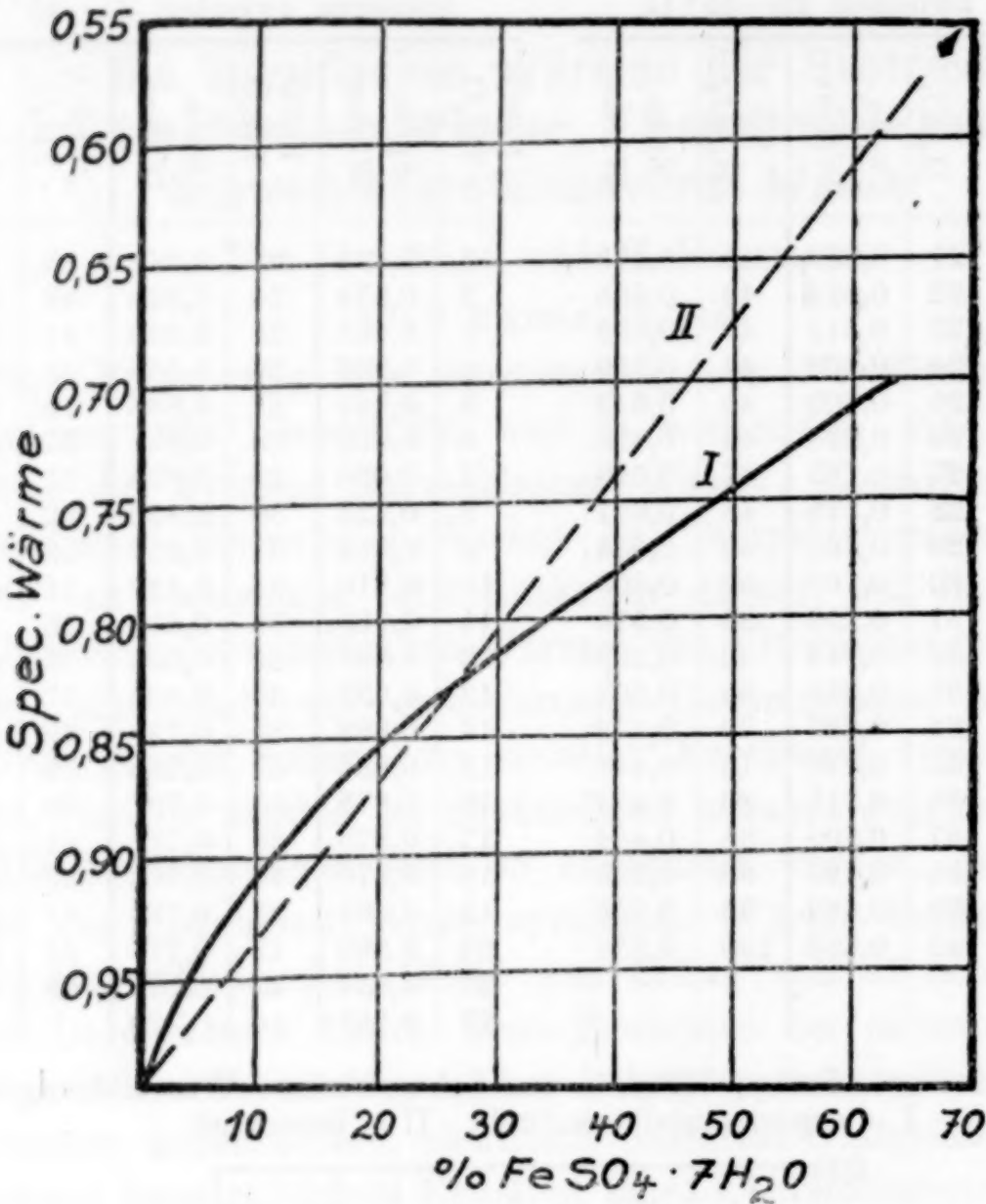


Fig. 2.

Tabelle 3. (Fig. 3.)

Spez. Wärmen von Ferrosulfat-Schwefelsäure-Wassergemischen
im Temperaturgebiet von 25—45° C.

$\% \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\% \text{H}_2\text{SO}_4$	c	$\% \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\% \text{H}_2\text{SO}_4$	c	$\% \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\% \text{H}_2\text{SO}_4$	c	$\% \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\% \text{H}_2\text{SO}_4$	c
2,5	2,5	0,953	2,5	30,0	0,752	5,0	20,0	0,825	7,5	10,0	0,882
2,5	5,0	0,940	2,5	32,5	0,730	5,0	22,5	0,805	7,5	12,5	0,870
2,5	7,5	0,925	2,5	35,0	0,710	5,0	25,0	0,785	7,5	15,0	0,853
2,5	10,0	0,907				5,0	27,5	0,768	7,5	17,5	0,834
2,5	12,5	0,892	5,0	2,5	0,935	5,0	30,0	0,743	7,5	20,0	0,815
2,5	15,0	0,870	5,0	5,0	0,925	5,0	32,5	0,722	7,5	22,5	0,795
2,5	17,5	0,851	5,0	7,5	0,910	5,0	35,0	0,702	7,5	25,0	0,775
2,5	20,0	0,831	5,0	10,0	0,895				7,5	27,5	0,755
2,5	22,5	0,811	5,0	12,5	0,880	7,5	2,5	0,919	7,5	30,0	0,734
2,5	25,0	0,792	5,0	15,0	0,867	7,5	5,0	0,907	7,5	32,5	0,713
2,5	27,5	0,772	5,0	17,5	0,845	7,5	7,5	0,895			

Tabelle 3 (Fortsetzung).

$\% \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\% \text{H}_2\text{SO}_4$	c	$\% \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\% \text{H}_2\text{SO}_4$	c	$\% \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\% \text{H}_2\text{SO}_4$	c	$\% \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\% \text{H}_2\text{SO}_4$	c
10,0	2,5	0,902	17,5	12,5	0,823	27,5	7,5	0,803	40,0	2,5	0,775
10,0	5,0	0,892	17,5	15,0	0,807	27,5	10,0	0,792	40,0	5,0	0,765
10,0	7,5	0,882	17,5	17,5	0,793	27,5	12,5	0,778	40,0	7,5	0,754
10,0	10,0	0,870	17,5	20,0	0,773	27,5	15,0	0,765	40,0	10,0	0,742
10,0	12,5	0,857	17,5	22,5	0,753	27,5	17,5	0,748	40,0	12,5	0,724
10,0	15,0	0,843	17,5	25,0	0,733	27,5	20,0	0,728	40,0	15,0	0,707
10,0	17,5	0,825	17,5	27,5	0,712	27,5	22,5	0,707	40,0	17,5	0,693
10,0	20,0	0,805									
10,0	22,5	0,786	20,0	2,5	0,853	30,0	2,5	0,813	42,5	2,5	0,767
10,0	25,0	0,765	20,0	5,0	0,845	30,0	5,0	0,803	42,5	5,0	0,757
10,0	27,5	0,745	20,0	7,5	0,835	30,0	7,5	0,794	42,5	7,5	0,745
10,0	30,0	0,723	20,0	10,0	0,823	30,0	10,0	0,780	42,5	10,0	0,729
10,0	32,5	0,703	20,0	12,5	0,809	30,0	12,5	0,769	42,5	12,5	0,715
			20,0	15,0	0,796	30,0	15,0	0,754			
12,5	2,5	0,888	20,0	17,5	0,779	30,0	17,5	0,735	45,0	2,5	0,756
12,5	5,0	0,880	20,0	20,0	0,760	30,0	20,0	0,717	45,0	5,0	0,748
12,5	7,5	0,870	20,0	22,5	0,743	30,0	22,5	0,697	45,0	7,5	0,733
12,5	10,0	0,860	20,0	25,0	0,723				45,0	10,0	0,720
12,5	12,5	0,846	20,0	27,5	0,702	32,5	2,5	0,802	45,0	12,5	0,705
12,5	15,0	0,831				32,5	5,0	0,792			
12,5	17,5	0,815	22,5	2,5	0,842	32,5	7,5	0,782	47,5	2,5	0,748
12,5	20,0	0,795	22,5	5,0	0,833	32,5	10,0	0,771	47,5	5,0	0,737
12,5	22,5	0,775	22,5	7,5	0,823	32,5	12,5	0,758	47,5	7,5	0,723
12,5	25,0	0,755	22,5	10,0	0,812	32,5	15,0	0,743	47,5	10,0	0,708
12,5	27,5	0,735	22,5	12,5	0,799	32,5	17,5	0,723			
12,5	30,0	0,713	22,5	15,0	0,785	32,5	20,0	0,704	50,0	2,5	0,737
			22,5	17,5	0,770				50,0	5,0	0,728
15,0	2,5	0,875	22,5	20,0	0,752	35,0	2,5	0,794	50,0	7,5	0,715
15,0	5,0	0,868	22,5	22,5	0,731	35,0	5,0	0,785	50,0	10,0	0,702
15,0	7,5	0,858	22,5	25,0	0,710	35,0	7,5	0,773			
15,0	10,0	0,847				35,0	10,0	0,760	52,5	2,5	0,729
15,0	12,5	0,834	25,0	2,5	0,831	35,0	12,5	0,748	52,5	5,0	0,718
15,0	15,0	0,820	25,0	5,0	0,823	35,0	15,0	0,722	52,5	7,5	0,706
15,0	17,5	0,802	25,0	7,5	0,813	35,0	17,5	0,712			
15,0	20,0	0,784	25,0	10,0	0,803	35,0	20,0	0,695	55,0	2,5	0,722
15,0	22,5	0,765	25,0	12,5	0,790				55,0	5,0	0,709
15,0	25,0	0,745	25,0	15,0	0,776	37,5	2,5	0,783	55,0	7,5	0,697
15,0	27,5	0,723	25,0	17,5	0,758	37,5	5,0	0,776			
15,0	30,0	0,703	25,0	20,0	0,740	37,5	7,5	0,764	57,5	2,5	0,712
			25,0	22,5	0,720	37,5	10,0	0,753	57,5	5,0	0,702
17,5	2,5	0,864	25,0	25,0	0,700	37,5	12,5	0,736			
17,5	5,0	0,857				37,5	15,0	0,719	60,0	2,5	0,705
17,5	7,5	0,847	27,5	2,5	0,821	37,5	17,5	0,701			
17,5	10,0	0,835	27,5	5,0	0,813						

Die Ergebnisse sind in den beistehenden Tabellen und Kurven niedergelegt.

Die als berechnet angegebenen Werte sind die additiv errechneten Größen.

Linien gleicher spezifischer Wärmen von
Ferrosulfat-Schwefelsäure-Wassergemischen.

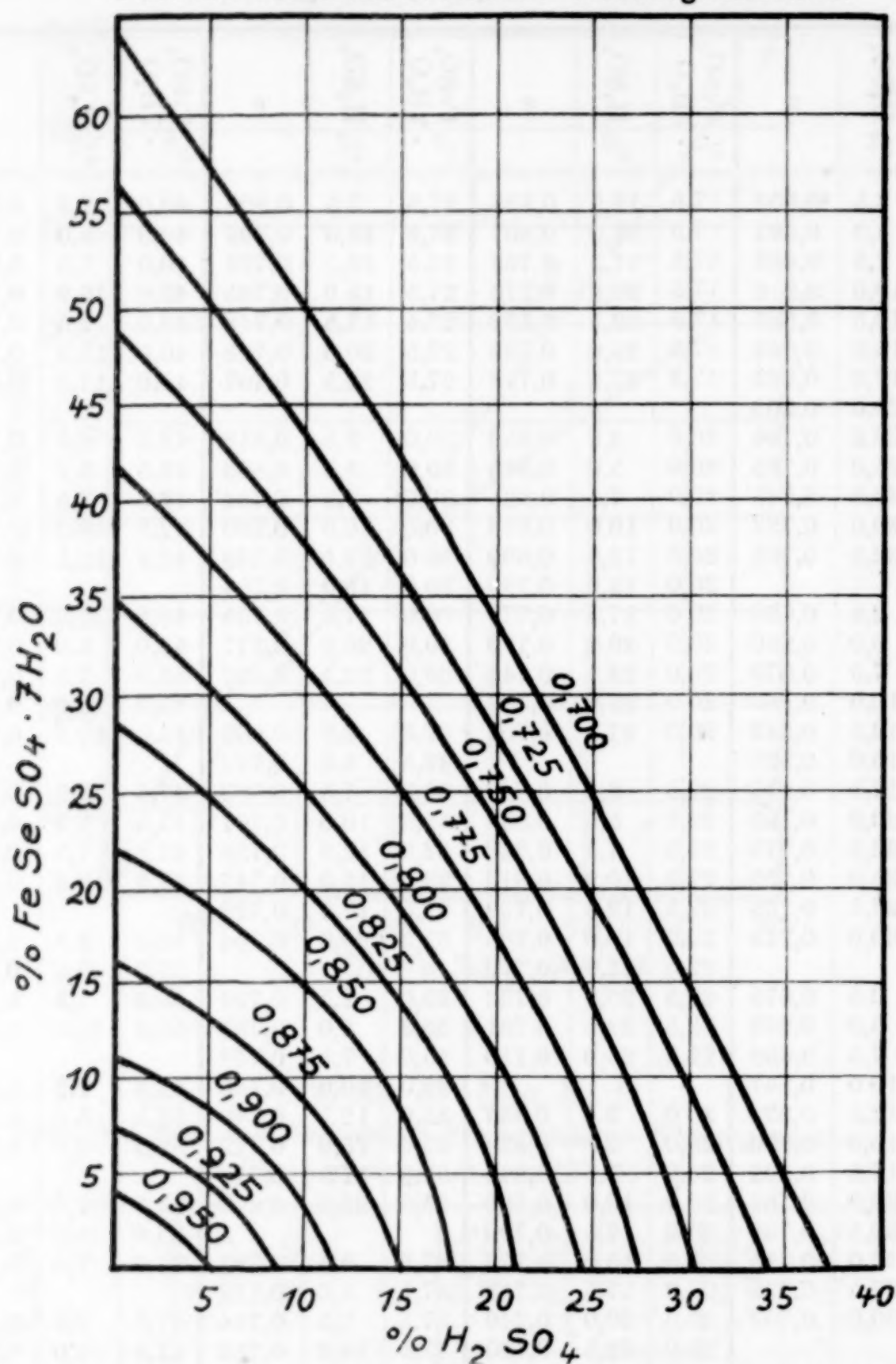


Fig. 3.

Für die graphische Darstellung der spezifischen Wärmen des Systems Schwefelsäure-Eisenvitriol-Wasser ist die Form der Linien gleicher spez. Wärmen gewählt worden (Fig. 3).

Darmstadt, Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1926.

Über amphotere Oxydhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierte Salze.

IV. Mitteilung: Über die Antimonsäuren und die Alkaliantimonate.

VON GERHART JANDER UND WILHELM BRÜLL.

Mit 2 Figuren im Text.

1. Vorbemerkungen.

Einige Gesichtspunkte und Ziele der Untersuchungsreihe über die amphoteren Oxydhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierte Salze sind in den Vorbemerkungen zu der zweiten Mitteilung(1) dargelegt worden. Die erste Abhandlung(2) beschäftigte sich mit den Abscheidungen von Antimonpentoxydhydrat und zeigte, daß sich diese in physikalisch-chemischer und kolloidchemischer Beziehung wie die von I. M. VAN BEMMELEN (3), R. ZSIGMONDY (4) und W. MECKLENBURG (5) sorgfältig untersuchten Gele der Kieselsäure und Zinnsäure verhielten. Die letzte Mitteilung(6) berichtete über die sich aus wäßrig-alkalischen Lösungen abscheidenden Alkaliantimonate. Die vorliegende nun behandelt die Alkaliantimonate und die Antimonsäuren. Es kam uns unter anderem darauf an, festzustellen, von welchen Antimonsäuren sich die Alkaliantimonate ableiten, und was in den Alkaliantimonatlösungen bei Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration vor sich geht, ob und wie weit z. B. die beim Ansäuern von Alkaliantimonatlösungen in Freiheit gesetzten Antimonsäuren der Aggregation unterliegen vor ihrer Abscheidung als gallertartige Oxydhydrate.

Unter Aggregationsgrad einer Säure sei die Anzahl der Atome des säurebildenden Elementes (Antimon) verstanden, welche zu dem „aggregierten“ Komplex zusammentritt.

Aus der älteren Literatur(7) läßt sich etwa folgendes entnehmen. Durch Schmelzen von Antimon oder antimonhaltigen Verbindungen mit Ätzkali und Salpeter erhält man antimonsaures Kalium, das sich wegen seiner geringen Lösungsgeschwindigkeit in der Kälte durch Waschen mit kaltem Wasser reinigen läßt. Ähnliche Produkte erhält man bei der Oxydation alkalischer Antimonatlösungen.

Die so dargestellten Stoffe sind „gummiartig“, „krustenartig“ oder „körnig“; sie zeigen schwankenden Wassergehalt. Bei Temperaturen in der Nähe des Gefrierpunktes bilden sich unter geeigneten Bedingungen auch Kristalle.(8) In Lösung geben die Kaliumsalze mit Natriumsalzen kristalline Niederschläge, die meistens, nicht nur in der analytischen Literatur, als saures Natriumpyroantimonat angesprochen werden. Beide Alkalisalze setzen sich in Lösung mit Erdalkali- und Schwermetallsalzen um und liefern schwerlösliche Antimonate. In den Niederschlägen solcher Herkunft verhält sich meistens das Basenoxyd zum Säureoxyd wie 1:1, Kupfer, Blei und Eisen bilden auch basische Salze, Aluminium und Eisen auch solche vom Typus AlSbO_4 . Von einer Analogie zwischen der Phosphorsäure und der Antimonsäure bezüglich der Verbindungen wird oft gesprochen, doch gehen die Ansichten auseinander, ob es sich um Ortho-, Pyro- oder Metasalze handelt. Aus der Tatsache, daß einige Salze bei der isobaren Entwässerung in der Gegend von 300° weniger als 1 Mol Wasser auf 1 Mol Antimonpentoxyd enthalten, schließt man auf Salze einer Metasäure. Zur Bekräftigung dieser Ansicht wird auf die alkalische Reaktion des gelösten Kaliumsalzes hingewiesen. Diese Beweisführung ist nicht einwandfrei, denn das Mononatrium-Orthophosphat hat gleichfalls bei 300° weniger als 1 Mol Wasser auf 1 Mol Phosphorpentoxyd, und die Lösungen der Dialkali-Orthophosphate zeigen in bezug auf die gebräuchlichen Indikatoren alkalische Reaktion, obwohl noch ein Wasserstoffion abdissoziierbar ist. Abweichend von den übrigen Salzen werden auf Grund der erwähnten stöchiometrischen Zusammensetzung das Eisen- und Aluminiumsalz als Orthosalze, die Natriumverbindung auf Grund von Entwässerungsisobaren als Pyrosalz aufgefaßt.

Unter Zuhilfenahme von Leitfähigkeitsmessungen sucht TOMULA(7) die Frage, von welcher Antimonsäure sich die Alkaliantimonate ableiten, zu klären. Er mißt $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 9,9$ für die Lösung eines Kaliumsalzes (bezogen von MERCK) und schließt aus dem Ergebnis auf eine einbasische Antimonsäure,(9) übersieht aber, daß die infolge Hydrolyse auftretenden, leicht beweglichen Hydroxylionen das Resultat ganz erheblich beeinträchtigen können. Für die Formulierung als Orthosäure dient ihm die bei größerer Verdünnung auftretende saure Reaktion zum Beweis. Es können aber zunächst nicht bemerkte Beimengungen an saurem Salz diese saure Reaktion veranlassen. Das sei auf Grund unserer eigenen Befunde hier vorweggenommen.

Schon FREMY(7) hat beobachtet, daß sich die durch Ansäuern

von Alkaliantimonatlösungen erhaltenen Antimonsäuren anders verhalten als die durch Hydrolyse des Pentachlorids gewonnenen. Nach den Arbeiten von DELACROIX, (7) welche sich vor allem mit den zuletzt genannten befassen, ergibt sich das aus der Tatsache, daß die mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisierte Säurelösung beim Kochen wieder sauer wird, und daß sich dann erst bei der weiteren Neutralisation und nach einigem Kochen das bekannte, sogenannte Natriumpyrantimonat bildet. Nach DELACROIX muß man, abgesehen von der gewöhnlichen Antimonsäure, noch eine Tri- und Tetraantimonsäure unterscheiden; doch sind die von ihm gegebenen Unterscheidungsmerkmale nicht eindeutig, da die in Frage stehende Lösung von Antimonsäure aller Wahrscheinlichkeit nach teils kolloider, teils kristalloider Natur ist. Auch die Existenz der von ihm angegebenen, stöchiometrisch zum Teil recht kompliziert zusammengesetzten Salze ist nicht bewiesen durch die Tatsache, daß Lösungen eben gerade dieser Zusammensetzung gegen irgendeinen Indicator neutral reagieren.

Daß man aus dem Wassergehalt der freien, abgeschiedenen Antimonsäuren nicht auf die Beschaffenheit derjenigen Antimonsäuren schließen kann, welche etwa den Alkaliantimonaten zugrunde liegen, haben einerseits die Versuche von A. SIMON (2) gezeigt. Ferner aber geht die große Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht auch aus der Tatsache hervor, daß sich beim Ansäuern von Alkalisalzlösungen zahlreicher schwacher Säuren zunächst höher aggregierte Säuren bilden, und daß dann erst eine Niederschlagsbildung eintritt. Man denke z. B. an die Bildung von Bi-, Tri- und Tetrachromaten beim fortschreitenden Ansäuern von Alkalimonochromatlösungen.

2. Die für die Untersuchung verwendeten Alkaliantimonate.

Über die Alkaliantimonate ist in der letzten Mitteilung (6) ausführlicher berichtet worden. Hier sei nur soviel angegeben, wie für die vorliegende Untersuchung von Interesse sein dürfte. Die Kaliumantimonate wurden meist in der folgenden Weise bereitet: 31 g Antimontrioxyd und 23 g Ätzkali wurden mit etwa 10 cm³ Wasser übergossen und nach Lösung des Alkalis langsam Wasserstoffsuperoxyd und Wasser unter Umrühren mit einem Thermometer hinzugefügt. Die Temperatur wurde auf etwa 60° C gehalten. Nach 30—40 Minuten waren etwa 200 cm³ Wasser und 20 cm³ Perhydrol verbraucht. Das nunmehr auf einem Wasserbade kurz erwärmte Flüssigkeitsgemisch entwickelte nach beendeter Reaktion Sauerstoff-

bläschen. Eine geringfügige Trübung wurde durch Filtration mittels Asbest entfernt. Das Kaliumantimonat wurde im Filtrat durch Zugabe von 200 cm³ Methylalkohol ausgefällt. Es bildeten sich dabei kleine Kügelchen, die langsam zu einer sirupösen Masse zusammenflossen. Nach 12stündigem Stehen wurde die Mutterlauge abgegossen, und das Kaliumantimonat mehrmals mit je 50 cm³ 50prozentigem Methylalkohol gewaschen. Die erhaltene zähe oder schon teilweise krustenartige Masse ließ sich schwer aus dem Reaktionsgefäß entfernen. Sie wurde praktischerweise gleich darin auf dem Wasserbade getrocknet. Nunmehr ließ sie sich leicht zerkleinern und herausbringen. Es wurden etwa 75% der theoretischen Ausbeute erhalten. Die harten, spröden, undurchsichtig weißen Präparate hatten unter dem Mikroskop das Aussehen von zertrümmerten Gläsern.

Vor allem war ein schnelles Bereiten der Kaliumantimonate von Wichtigkeit, denn bei langsamem Arbeiten gingen unter der Einwirkung der starken Kalilauge merkliche Mengen Calcium und Kieselsäure aus den Glasgefäßen in die Präparate über. Zwei so dargestellte Salzproben hatten folgende Zusammensetzung (10): 19,13% K₂O, 65,45% Sb₂O₅, 15,00% H₂O, d. h. K₂O:Sb₂O₅:H₂O = 1,003:1:4,12; 19,34% K₂O, 66,45% Sb₂O₅, 14,03% H₂O, d. h. K₂O:Sb₂O₅:H₂O = 1,001:1:3,8.

Das sogenannte Natriumpyroantimonat wurde durch Fällung von Natriumsalzlösungen mit Lösungen des eben beschriebenen Kaliumsalzes dargestellt. Tabelle 1 gibt die analytische Zusammensetzung der erhaltenen Präparate an.

Tabelle 1.

Nummer des Salzes	Gefunden			Daraus ergibt sich ein Verhältnis von		
	% Na ₂ O	% Sb ₂ O ₅	% H ₂ O	Na ₂ O	: Sb ₂ O ₅	: H ₂ O =
1	12,58	64,52	22,73	1,018	:	1 : 6,34
2 ¹⁾	12,10	62,48	24,89	1,010	:	1 : 7,17
3	12,52	65,23	22,26	1,002	:	1 : 6,14
4	12,53	65,10	22,20	1,004	:	1 : 6,14
5 ²⁾	12,47	65,10	22,20	1,001	:	1 : 6,13

Die Salze 3 und 4 wurden bei Siedetemperatur, Salz 2 bei Zimmertemperatur, Salz 1 bei einer dazwischen liegenden Temperatur ausgefällt. Das Präparat 5 wurde aus dem Salz 1 erhalten durch Umkristallisation desselben aus kochendem Wasser. Es wurden bei

¹⁾ Es wurden noch 0,4% SiO₂ bestimmt.

²⁾ Es wurden noch 0,1% CaO bestimmt, SiO₂ war nicht nachweisbar.

den Salzen 1, 3 und 4 auf ein Teil Kaliumantimonat $\frac{1}{4}$ Teil reinstes Natriumchlorid angewendet; die Umsetzung geschah bei Salz 1 in 10 Teilen, bei Salz 3 in 40 und bei Salz 4 in 60 Teilen Wasser. Zur Darstellung von Salz 2 wurden 300 Teile 3%iger Natriumbicarbonatlösung verwendet. Alle Natriumantimonate waren stets kristallinisch, sie zeigten die von KNORRE und OLSCHESKI(7) beschriebenen und skizzierten Kristallformen.(11)

Für die Messung der Löslichkeitsbeeinflussung war es von Wichtigkeit zu wissen, welches Hydrat bzw. Salz bei 20° C stabil ist. Die Natriumantimonate 3 und 4 zeigten die Löslichkeit $2,52 \cdot 10^{-3}$ bis $2,55 \cdot 10^{-3}$ Mol pro 1 Liter. Die Löslichkeit von Salz 5 war ein wenig höher, nahm jedoch mit der Zeit ab. Salz 2 hatte die Löslichkeit $3,01 \cdot 10^{-3}$ Mol pro Liter, sie nahm aber stark ab, z. B. bei einem Versuch in 10 Stunden auf $2,87 \cdot 10^{-3}$. Salz 1 hatte entsprechend seinem Wassergehalte anfänglich eine Löslichkeit von $2,75 \cdot 10^{-3}$, auch hier wurde eine Löslichkeitsabnahme im Laufe der Zeit beobachtet. Nach orientierenden Löslichkeitsbestimmungen bei 30° und bei 12° liegt der Schnittpunkt der Löslichkeitskurven bei etwa 10° C.

Aus allem scheint uns hervorzugehen, daß das Natriumantimonat in zwei verschiedenen Hydratformen vorkommt, von denen das Sechshydrat bei 20° das stabilere sein dürfte. Auffallend ist der trotz der sehr verschiedenen Fällungsbedingungen konstante, aber ungeradzahlige Wassergehalt der Salze 3 bis 5. Auch bei anderen Untersuchungen (7) wurde ähnliches beobachtet. Sämtliche Natriumantimonate zeigten über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° C selbst nach 8 Stunden noch keinen Gewichtsverlust, welcher die Wägefehler überstieg.

Während die Löslichkeit des Natriumantimonates recht gering ist, mischt sich scheinbar das Kaliumsalz in jedem Verhältnis mit Wasser. Die Lösungsgeschwindigkeit in kaltem Wasser ist aber auffallend klein. Die konzentrierteren Lösungen des Kaliumantimonates sind nach einigem Stehen fast stets in geringem Maße getrübt. Die gleiche Trübung wird auch häufig bei der Darstellung der Natriumantimonate beobachtet, selbst wenn die Kaliumsalzlösung zuvor klar filtriert worden ist. Die schweren, kristallinischen Natriumantimonate lassen sich aber leicht durch Abschlämmen der Trübung davon befreien. Frei von dieser Trübung war das durch Umkristallisieren gewonnene Natriumsalz 5 der Tabelle 1. Die Trübung ist aller Wahrscheinlichkeit nach nicht Antimonpentoxydhydrat, sondern saures Salz.

Zur Charakterisierung der Alkaliantimonate sei noch angeführt, daß sie sich beim Erwärmen auf 280—340° C mehr oder minder verfärben. Die Färbung beginnt mit einem gräulichen Ton, geht langsam nach lila und wird schließlich bleistiftgrau. Bringt man den Tiegel dann auf die freie Flamme, so setzt sofort ein starkes Zerknistern und Zerspringen ein, oft von sichtbarem Aufglühen begleitet, und das Salz färbt sich goldgelb. Stark geglühte Salze sind in der Kälte schneeweiß, schwächer geglühte zeigen in der Kälte oft einen gelblichen Farbton, welcher bei stärkerem Glühen ohne bemerkbare Gewichtsveränderung verschwindet. Alle diese Erscheinungen lassen sich bei grobkörnigen Salzen besser beobachten, als bei fein verteilten. Die Graufärbung muß man wohl als eine Umwandlungerscheinung deuten, das Auftreten einer anderen Kristallart mit geringer Wachstumsgeschwindigkeit und hoher Kernzahl. Entwässerte, ja sogar geglühte Kaliumantimonate geben, wenn sie mit Wasser einige Zeit aufgekocht werden, mit Natriumsalzlösungen sofort den bekannten, kristallinen Niederschlag. Man muß also langsame Rückbildung zum ursprünglichen Antimonat annehmen.

3. Kryoskopische Untersuchungen an Lösungen des Kaliumantimonates.

Um einen Überblick über die Zahl der in den Lösungen des Kaliumsalzes vorhandenen Ionen zu bekommen, wurde die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers nach Zugabe wechselnder Mengen des Salzes bestimmt. Auf Grund folgender Erwägungen sollte sich daraus gleichzeitig eine obere Grenze für den Aggregationsgrad ergeben. Hierbei war die Frage zunächst die, ob das Kaliumsalz einer monomolekularen Ortho- oder Metaantimonsäure vorläge, oder das einer höher aggregierten Pyroantimonsäure.

Treten R Primärionen mit dem Aggregationsgrad 1 einer Säure zu einem Komplex zusammen, und enthält ein Salz dieser Säure auf ein Atom des komplexbildenden Elementes ein Alkaliatom, so muß die Gesamtzahl der Ionen aus 1 Mol des Salzes kleiner sein als $R + 1$. Der Grenzfall ($R + 1$ Ionen) würde bei völliger Dissoziation erreicht werden. Auf ein Äquivalent des Salzes (äquivalent in bezug auf das Alkali) ergäben sich also $1 + \frac{1}{R}$ Ionen, oder der Wert $1 + \frac{1}{R}$ als Maximum für den VAN T'HOFF'schen Faktor. Der Aggregationsgrad R muß definitionsgemäß eine ganze Zahl sein. Der VAN T'HOFF'sche Faktor $1 + (n - 1)\alpha$ gibt die Teilchenzahl bei dem Dissoziationsvorgange, wenn α der Dissoziationsgrad und n die

Zahl der Teilchen ist, welche durch den Dissoziationsvorgang aus einem entstehen.

Die Messung der Gefrierpunktserniedrigung wurde mit der BECKMANN'schen Apparatur (12) ausgeführt. Nach geringer Unterkühlung wurde durch Rühren und durch Impfen mit ein wenig Schnee die Ausscheidung sehr fein verteilten Eises herbeigeführt und die Temperatur abgelesen, bis zu der das in $\frac{1}{100}$ Grade geteilte Thermometer anstieg. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers wurde zu 18,5 angenommen. Die nachfolgende tabellarische Übersicht 2 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 2.

Nummer des Versuches	Normalität der Antimonatlösung in bezug auf Alkali	Gefrierpunktserniedrigung betrug $^{\circ}\text{C}$	Molekulare Erniedrigung	$1 + \frac{1}{R}$
1	0,1970	0,538 ⁰	27,3 ⁰	1,47
2	0,0985	0,290 ⁰	29,4 ⁰	1,59
3	0,0400	0,136 ⁰	34,0 ⁰	1,83
4	0,1960	0,523 ⁰	26,7 ⁰	1,44
5	0,0992	0,292 ⁰	29,4 ⁰	1,59
6	0,0395	0,134 ⁰	33,9 ⁰	1,83

Zu den Versuchen 1—3 wurden Kaliumantimonatlösungen, die bei Wasserbadtemperatur bereit waren, verwendet. Die Lösungen zu den Messungen 4—6 wurden durch Schütteln des Salzes bei 20⁰ mit Wasser gewonnen. Es galt dabei noch, zu zeigen, ob in der warmen Lösung eine irreversible Umwandlung des Kaliumantimonates stattgefunden hat. Der Gehalt der Lösungen wurde durch Titration des Antimons mittels Kaliumbromat bestimmt. Die Konzentrationsangaben bei den Versuchen 4—6 sind nach Maßgabe der Unterkühlung ein wenig korrigiert. Die Unterkühlung betrug 1—2⁰ C. Jeder Gefrierpunkt wurde mindestens zweimal bestimmt; die Gefrierpunkte von Lösungen gleichen Gehaltes unterschieden sich um höchstens 0,003⁰ C.

Der Wert für den Ausdruck $1 + \frac{1}{R}$ strebt offensichtlich mit steigender Verdünnung der Zahl 2 zu. Die Meßresultate der Versuche 2, 3, 5 und 6 ergeben eindeutig den Aggregationsgrad 1 für den Antimonatrest. Es handelt sich also im vorliegenden Falle um das Kaliumsalz einer einfachmolekularen Ortho- oder Metaantimon-säure. Die Zahlen der fünften Vertikalrubrik der Tabelle 2 geben gleichzeitig den Dissoziationsgrad des Kaliumantimonates an.

4. Der Einfluß von Kaliumantimonat und Natriumchlorid auf die Löslichkeit des Natriumantimonates.

Wegen der geringen Löslichkeit des Natriumantimonates war eine Messung der von ihm verursachten Gefrierpunktserniedrigung nach der eben benutzten Methode nicht ausführbar, wohl aber konnte die Beeinflussung der Löslichkeit des Natriumantimonates durch verschiedene Zusätze festgestellt werden. Es wurde der Einfluß von Natriumchlorid und von Kaliumantimonat auf die Löslichkeit des Natriumsalzes festgestellt. Aus der Art des Einflusses ließ sich dann schließen, ob der Säurerest des Natriumantimonates gleichionig mit dem des Kaliumantimonates ist oder nicht. (13)

Liegt in der gesättigten Natriumantimonatlösung das Natriumsalz einer monomolekularen Ortho- oder Metaantimonsäure vor, so gilt nach der klassischen Theorie der Elektrolytlösungen die Beziehung:

$$[\text{Na}^+] \cdot [\text{H}_2\text{SbO}_4^-] = [\text{NaH}_2\text{SbO}_4] \cdot k,$$

oder:

$$[\text{Na}^+] \cdot [\text{SbO}_3^-] = k \cdot [\text{NaSbO}_3].$$

Handelt es sich aber um die Lösung des Natriumsalzes einer Pyrantimonsäure, so gilt die Gleichung:

$$[\text{Na}^+]^2 \cdot [\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7^{==}] = [\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7] \cdot k.$$

Im Falle 1 muß die Löslichkeit des Natriumantimonates eine Funktion ersten Grades von der Konzentration sowohl des zugesetzten Natriumions vom Natriumchlorid als auch des zugesetzten Antimonations vom Kaliumantimonat sein. Im Falle 2 müßte die Löslichkeit des Natriumpyrantimonates eine Funktion zweiten Grades von der Konzentration des zugesetzten Natriumions vom Natriumchlorid sein. Hinzugesetztes Antimonat von dem als monomolekular erkannten Kaliumantimonat müßte keinen bemerkbaren Einfluß ausüben.

Die Sättigung der Lösungen mit dem Natriumsalz geschah in Flaschen aus Jenaer Glas, die in einem Wasserbade um eine horizontal drehbare Achse befestigt wurden. Die Drehung der Achse besorgte ein Elektromotor. Temperaturkonstanz wurde durch einen in Anlehnung an Angaben von LOWRY (14) konstruierten Thermostat erreicht. Nach Einsaugen in eine mit einem Wattefilter versehene Pipette wurde der Gehalt der Lösungen durch oxydimetrische Titration des Antimons mit 0,005-normaler Kaliumbromatlösung bestimmt. Das Antimon war zuvor mittels selbstbereitetem Kaliumpyrosulfit reduziert worden. Die Versuche wurden

bei 20,0° C ausgeführt. Die Dauer der Rotation betrug 4 Stunden. Um festzustellen, ob der Sättigungszustand auch erreicht war, wurden die Flaschen nach einwöchigem Stehen noch einmal 4 Stunden lang rotiert. Die Resultate waren innerhalb der Titrationsfehler dieselben. Verwendet wurde zu den Versuchen das Natriumsalz 3 der Tabelle 1 in fein pulverisiertem Zustande. Die folgende tabellarische Übersicht 3 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 3.

Zusatzstoff: Natriumchlorid		Zusatzstoff: Kaliumantimonat	
Konzentration des Zusatzstoffes	Löslichkeit des Natriumantimonates	Konzentration des Zusatzstoffes	Löslichkeit des Natriumantimonates
0,03	$0,25 \cdot 10^{-3}$	0,03	$0,05 \cdot 10^{-3}$
0,01	$0,66 \cdot 10^{-3}$	0,01	$0,67 \cdot 10^{-3}$
0,003	$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,003	$1,48 \cdot 10^{-3}$
0,001	$2,13 \cdot 10^{-3}$	0,001	$2,08 \cdot 10^{-3}$

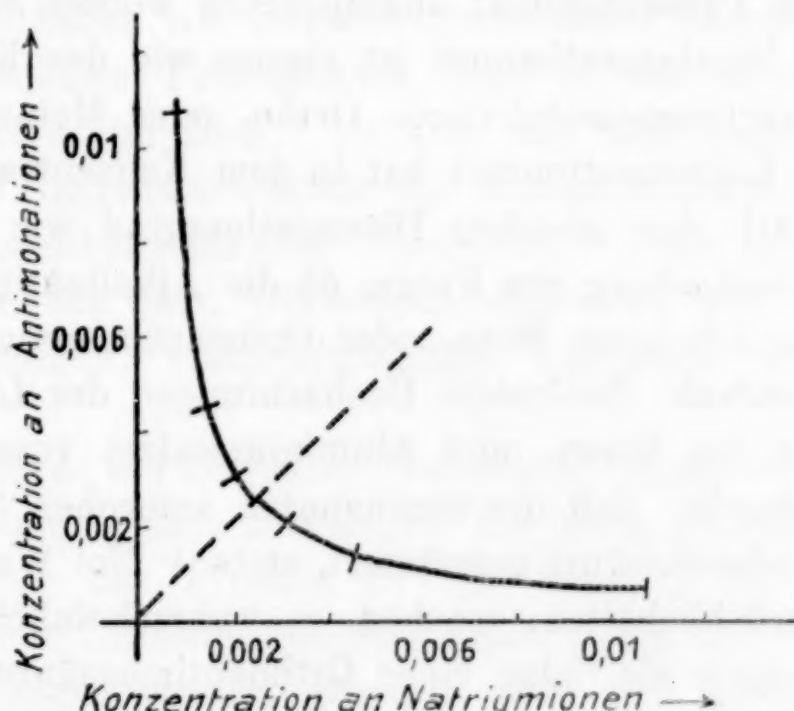


Fig. 1.

Die Werte der Tabelle zeigen, daß die Verhältnisse im vorliegenden Falle besonders einfach sind: die gleichen Konzentrationen von Natriumchlorid und Kaliumantimonat üben praktisch den gleichen Einfluß auf die Löslichkeit des Natriumantimonates aus. Die geringen Abweichungen können darauf beruhen, daß die Löslichkeit des Natriumantimonates im Falle des Kaliumantimonatzusatzes aus der Differenz der Antimongehalte vor und nach der Sättigung bestimmt wurde. Die Kurve Fig. 1 gibt die Grenzkurve des Systems Antimonat–Natriumion–Wasser an. Die Kurve ist eine Hyperbel und beweist, daß tatsächlich in der gesättigten Lösung des Natrium-

antimonates das Produkt

$$[\text{Na}^+] \cdot [\text{H}_2\text{SbO}_4^-] = [\text{NaH}_2\text{SbO}_4] \cdot k \quad \text{oder} \quad [\text{Na}^+] \cdot [\text{SbO}_3^-] \\ = k \cdot [\text{NaSbO}_3]$$

ist. Die Kurve schneidet die punktierte Gerade $x = y$ in dem Punkte, in welchem die Konzentrationen an Natriumionen und an Antimonationen gleich 0,0025 sind. Derselbe Wert wurde früher für die Löslichkeit des Natriumantimonates in reinem Wasser angegeben.

Aus den Ergebnissen ist also zu folgern:

1. Das Kaliumantimonat und das Natriumantimonat sind in wäßriger Lösung gleichionig in bezug auf den Säurerest. Das Resultat erscheint eigentlich selbstverständlich, mußte aber gleichwohl einmal exakt festgestellt werden, weil in der Literatur(7) wiederholt das Kaliumsalz als Ortho- oder Metaantimonat, das Natriumsalz aber als Pyroantimonat angesprochen worden ist.

2. Das Natriumantimonat ist ebenso wie das Kaliumantimonat das Salz einer monomolekularen Ortho- oder Metaantimonsäure.

3. Das Kaliumantimonat hat in dem Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,001 den gleichen Dissoziationsgrad wie Natriumchlorid.

Die Entscheidung der Frage, ob die Alkaliantimonate sich von einer monomolekularen Meta- oder Orthoantimonsäure ableiten, ist nicht ganz einfach. Zahlreiche Beobachtungen der Literatur(7), z. B. die Existenz des Eisen- und Aluminiumsalzes vom Typus AlSbO_4 und die Tatsache, daß die sogenannten amorphen Salze, über konzentrierter Schwefelsäure entwässert, stets 1 Mol Wasser auf 1 Atom Antimon zurückbehalten, machen es wahrscheinlich, daß sich die Alkaliantimonate als Salze einer Orthoantimonsäure in Lösung befinden.

Wir haben unter Verwendung des Doppelkeilcolorimeters nach BJERRUM-ARRHENIUS(15) die Wasserstoffionenkonzentration einiger Alkaliantimonatlösungen gemessen. Die Kaliumantimonatlösung zeigte in den Konzentrationen 0,1, 0,01, 0,005 und 0,002 folgende Werte für die Wasserstoffionenkonzentration: $10^{-8.7}$, $10^{-8.2}$, $10^{-7.8}$ und $10^{-7.7}$. Die aus dem Natriumantimonat 5 der Tabelle 1 bereitete Lösung hatte in den Konzentrationen 0,004 und 0,0004 die Wasserstoffionenkonzentration $10^{-7.8}$ und $10^{-7.7}$. Wir vermuten, daß dem Handelsprodukt TOMULAS(7), welcher für Kaliumantimonatlösungen andere Werte der Wasserstoffionenkonzentration gefunden und mitgeteilt hat, saures Kaliumtriantimonat — hiervon wird in

einem späteren Abschnitt die Rede sein — beigemischt gewesen ist. Berechnet man nun aus den eben angegebenen Werten die Dissoziationskonstante (16) für das erste Wasserstoffion der Antimonsäure, so ergibt sich die Zahl $0,4 \cdot 10^{-4}$; die entsprechende Konstante der Essigsäure ist $0,18 \cdot 10^{-4}$.

5. Die Diffusionskoeffizienten der Antimonatanionen in sauren, wäßrigen Lösungen.

Versetzt man Lösungen der Alkaliantimonate mit Säuren, so opalescieren meistens zunächst die Flüssigkeiten, dann werden sie trübe und lassen schließlich einen weißen Niederschlag ausfallen. Aber selbst nach längerem Stehen opalesciert die über dem Bodenkörper befindliche Lösung häufig noch immer und zeigt einen mit der Zeit langsam abnehmenden Gehalt an Antimon. Glasklare und unveränderliche Lösungen erhält man durch Behandeln der festen antimonsauren Alkalien mit Säuren verschiedener Normalität. Der Antimongehalt solcher Flüssigkeiten liegt in der Größenordnung $1 \cdot 10^{-3}$ Grammatom im Liter. Es kam uns nun darauf an, festzustellen, welche Aggregationsgrade das Antimonatanion mit steigender Wasserstoffionenkonzentration durchläuft. Dazu bedienten wir uns der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten der Antimonatanionen in wäßrigen, elektrolythaltigen Lösungen verschiedener Acidität.

In Anlehnung an die kinetische Gastheorie fordert die kinetische Theorie der Lösungen nach RIECKE (17) bei jedem gelösten Stoff den gleichen Wert für das Produkt $D^2 \cdot M$, wenn M das Molekulargewicht und D der Diffusionskoeffizient des Stoffes ist. Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, daß $D^2 \cdot M$ in wäßrigen Lösungen keine Universalkonstante ist, sondern nur für chemisch verwandte oder ähnlich gebaute Stoffe den gleichen Wert hat. Es erscheint dies auch verständlich, wenn man beispielsweise an die verschiedene Hydratation in Wasser gelöster Substanzen denkt. Immerhin kann die Messung des Diffusionskoeffizienten unter bestimmten Bedingungen für Molekulargewichtsbestimmungen herangezogen werden.

Der Diffusionskoeffizient ist durch die von FICK (18) aufgestellte Differentialgleichung $dS = -D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt$ bestimmt. Hierin bedeutet dS die diffundierte Substanzmenge, q den Querschnitt, dc/dx das Konzentrationsgefälle und dt die Zeit. D ist also die Stoff-

menge in Molen, die bei dem Konzentrationsgefälle 1 durch den Querschnitt von 1 cm^2 in der Zeiteinheit wandert. Die gebräuchliche Zeiteinheit ist dabei 1 Tag. Dem Gesetz von FICK liegt lediglich die Annahme zugrunde, daß die treibende Kraft bei der Diffusion dem Konzentrationsgefälle proportional ist. Die Erfahrung hat gelehrt, daß diese Annahme in sehr weiten Grenzen Gültigkeit besitzt.

Für den Fall, daß man über eine Schicht der Lösung von der Höhe h drei gleiche Schichten des Lösungsmittels vorsichtig darüber bringt, deren Gehalt an dem zu bestimmenden Stoff nach einer

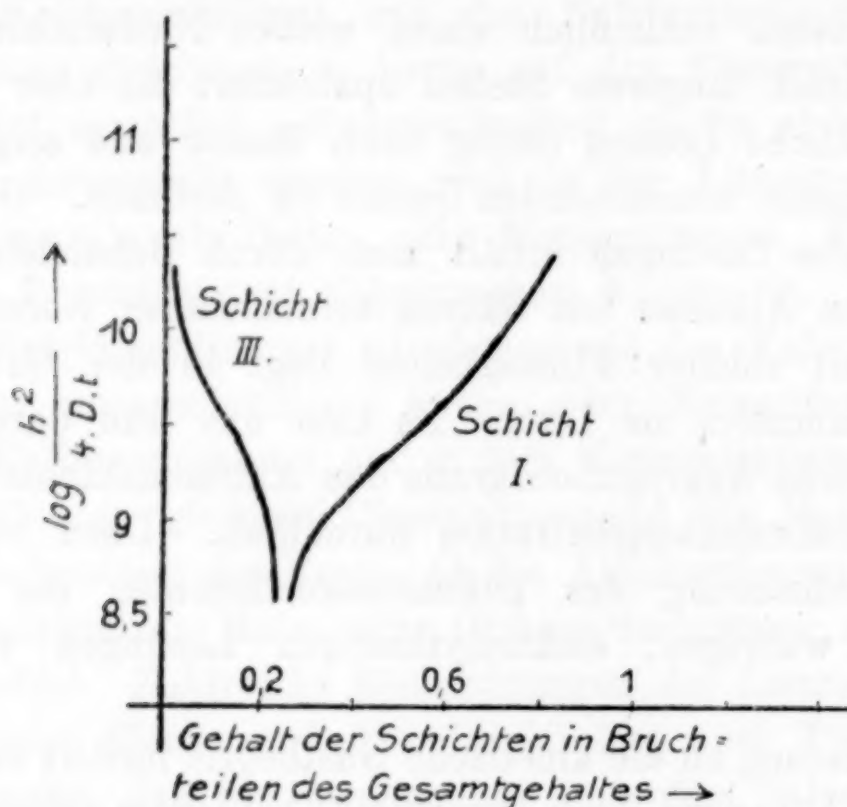


Fig. 2.

gewissen Versuchsdauer festgestellt wird, hat STEFAN (19) die Integration der FICK'schen Gleichung durchgeführt. STEFAN gelangt zu einem komplexen Ausdruck $x = \frac{h^2}{4Dt}$, für dessen zahlenmäßigen Wert in Abhängigkeit vom Gehalt der Schichten Tabellen, z. B. von KAWALKI (20), angegeben sind. Der Gebrauch jedoch dieser Tabellen ist ein wenig umständlich. Mit Vorteil bedient man sich bei der Auswertung der analytischen Befunde einer nach den erwähnten Tabellen angefertigten graphischen Darstellung. Als Ordinate wählt man den Ausdruck $\log x = \log \frac{h^2}{4Dt}$, als Abszisse den Gehalt der Schichten als Bruchteil vom Gesamtgehalt (vgl. Kurve Fig. 2).

Bei anorganischen Salzen tritt noch die elektrolytische Dissoziation als störender Faktor auf. Die Dissoziationsprodukte haben

im allgemeinen verschiedene Diffusionsgeschwindigkeiten, sie sind aber durch ihre Ladungen aneinander gebunden und diffundieren daher zusammen mit einer Geschwindigkeit, welche sich aus den entsprechenden Gesetzen der Mechanik ergibt. Die Bewegung des schnellern Teilchens wird gehemmt, die des langsameren beschleunigt. Die elektrostatische Verkettung der Ionen läßt sich aber durch Elektrolytzusatz aufheben. Es sind dann überall genug Ionen mit positiven und negativen Ladungseinheiten vorhanden, welche sich der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen des fraglichen Salzes entsprechend so gruppieren, daß überall die Elektroneutralität der Lösung gewahrt bleibt. Die genaue theoretische und mathematische Entwicklung der diesbezüglichen Verhältnisse haben ABEGG und BOSE mitgeteilt(21). Für den vorliegenden Fall ergibt sich daraus, daß das Antimonatanion einer Kaliumantimonatlösung die ihm eigentümliche Diffusionsgeschwindigkeit zeigt, wenn man das Kaliumantimonat in einer Kaliumsalzlösung auflöst, welche in bezug auf dieses Kaliumsalz (z. B. KOH) erheblich konzentrierter ist als in bezug auf Kaliumantimonat.

Die praktische Durchführung der Diffusionsversuche geschah in derselben Weise, wie vor einiger Zeit(22) angegeben worden ist. Alles weitere ist aus der tabellarischen Übersicht 4 zu ersehen. Die Versuche wurden in einem gut temperaturkonstanten Kellerraum ausgeführt. Auf Temperatúrausgleich und sehr vorsichtiges Füllen und Entleeren der Diffusionszylinder wurde besonders geachtet. Es ergab sich dabei, daß die Differenz der spezifischen Gewichte der drei oberen Schichten einerseits und des spezifischen Gewichtes der unteren andererseits nicht ausreichte, um ein einwandfreies Untersichten herbeizuführen. Es wurde daher zu der Lösung für die untere Schicht noch stets 0,1 g Kaliumchlorid zu 50 cm³ extra hinzugesetzt. Der Antimongehalt der einzelnen Schichten wurde mit oxydimetrisch $5 \cdot 10^{-3}$ normaler Kaliumbromatlösung bestimmt. Die Tabelle 4 enthält die Versuchsergebnisse.

Aus der tabellarischen Übersicht der Versuchsdaten geht nun hervor, daß der Diffusionskoeffizient D des antimonhaltigen Anions mit steigender Wasserstoffionenkonzentration der Lösung nicht unerheblich abnimmt (Versuch 1, 2, 4, 6, 7). Nimmt man für den Diffusionskoeffizienten des monomolekularen Antimonatanions $D = 0,9$ als richtig an (bei 11,2°), so errechnet sich aus der Beziehung $(D_1)^2 \cdot M_1 = (D_2)^2 \cdot M_2$ für das antimonhaltige Anion in 0,01 bis 0,03 n-salzsaurer Lösung rund das dreifache Molekulargewicht des mono-

molekularen Antimonatanions; es läge danach also in diesen schwach sauren Lösungen ein „Triantimonatanion“ vor. Als mittlerer Diffusionskoeffizient wurde für diese Berechnungen aus den Versuchen 2 und 4 $D = 0,5$ angenommen. In stärker sauren Lösungen (Versuch 6 und 7) wurde ein noch etwas geringerer Diffusionskoeffizient gefunden. Führt man für diesen Fall die gleiche Rechnung mit dem Diffusionskoeffizienten $D = 0,44$ durch, so errechnet sich für das antimonhaltige Anion in 0,1 bis 1,0 n-salzsaurer Lösung rund das vierfache Molekulargewicht des monomolekularen Antimonatanions; wir hätten es also in stärker sauren Lösungen mit einem „Tetraantimonatanion“ zu tun. Die von DELACROIX(7) vermutete Umlagerung einer Tetraantimonsäure in eine Triantimonsäure läßt sich nach den Ergebnissen der Diffusionsversuche zwanglos erklären. Bei der Zersetzung von Antimonpentachlorid mit Wasser geht man ja von Gebieten höherer zu solchen niedriger Wasserstoffionenkonzentration über, die Reihe der aggregierten Antimonsäuren muß also eine umgekehrte sein wie bei unseren Versuchen. Die Ergebnisse der Diffusionsversuche scheinen uns darauf hinzudeuten, daß positive Antimonionen selbst in 1 n-salzsaurer Lösung noch nicht in nennenswerter Menge vorhanden sind.

Die Summen der Zahlen von der Vertikalreihe 5 der Tabelle 4 für jeden einzelnen Versuch gestatten das Auftreten zweier verschieden aggregierter Antimonsäuren qualitativ zu stützen. Die Lösungen der untersten Schicht bei den Versuchen 2,4 und 6 waren in bezug auf das Antimon gesättigt. Man sieht, wie parallel mit der Änderung des Diffusionskoeffizienten auch die Löslichkeit sich ändert. Es bildet sich zuerst eine sehr schwer lösliche Säure (oder ein so beschaffenes saures Salz), deren Löslichkeit mit wachsender Wasserstoffionenkonzentration wieder stark zunimmt. Das läßt sich durch die Annahme erklären, daß ein neuer Bodenkörper, also eine neue Säure (oder ein anderes saures Salz), entsteht. Auch in diesem Punkte stimmen unsere Versuchsergebnisse mit den Vermutungen von DELACROIX(7) überein.

Aus dem Versuch 10 der Tabelle 4 geht hervor, daß man gelegentlich auch in einer Lösung, welche man für eine solche des monomolekularen Kaliumantimonates hält, einen kleineren Diffusionskoeffizienten findet. Man muß annehmen, daß in neutraler und auch noch in schwach alkalischer, wäßriger Lösung das Triantimonatanion das beständigere ist — die im folgenden Abschnitt mitgeteilten Versuche bekräftigen durchaus diese Annahme —, daß aber die

Tabelle 4.

Nummer des Versuches	Lösungs- mittel und über- schichtende Flüssigkeit	Höhe <i>h</i> der einzelnen Schicht in cm	Versuchs- dauer <i>t</i> in Tagen	Verbrauch an Bromat- lösung in cm ³ f. d. Schichten	Gehalt der Schichten in Bruchteilen von 1	Temperatur beim Diffusions- versuch	Diffusions- koeffizient <i>D</i>
1	0,1 n-KCl	2,28	5,97	1) 0,75 2) 6,67 3) 2,97 4) 0,98	0,478 0,327 0,146 0,048	11,8°	1) 0,91 3) 0,91
2	0,01 n-HCl	2,26	8,96	1) 2,70 2) 1,76 3) 0,67 4) 0,22	0,505 0,329 0,125 0,041	11,2°	1) 0,51 3) 0,48
4	0,03 n-HCl	2,09	9,30	1) 3,03 2) 2,01 3) 0,95 4) 0,38	0,476 0,316 0,149 0,060	11,2°	1) 0,49 3) 0,49
6	0,3 n-HCl	2,07	10,9	1) 5,59 2) 3,80 3) 1,81 4) 0,83	0,465 0,316 0,150 0,069	11,2°	1) 0,44 3) 0,43
7	1 n-HCl	2,28	9,3	1) 10,78 2) 6,49 3) 2,38 4) 0,70	0,530 0,319 0,117 0,034	11,2°	1) 0,44 3) 0,43
10	0,1 n-KOH	3,03	4,06	1) 33,3 2) 12,5 3) 1,7 4) 0,8	0,690 0,260 0,036 0,016	14,0°	1) 0,70 3) 0,68

Reaktionsgeschwindigkeit des Aggregationsvorganges in schwach alkalischer und in neutraler Lösung eine sehr kleine ist. Bei der Darstellung des monomolekularen Kaliumantimonates arbeitet man mit stärker alkalischen Lösungen und unter Energiezuführung bei erhöhten Temperaturen. Die Umlagerung des monomolekularen Antimonatanions in das Triantimonatanion ist wohl der Grund für den nicht ganz seltenen Mißerfolg bei der Verwendung von Lösungen des käuflichen Kaliumantimonates in der qualitativen Analyse. Zum Nachweis des Natriumions soll man nur frisch bereitete Lösungen von Kaliumantimonat verwenden. Hinreichend konzentrierte Lösungen des monomolekularen Kaliumantimonates scheiden bei längerem Stehen in verschlossener Flasche einen sich langsam vermehrenden weißen, pulverförmigen Niederschlag ab. Diese Fällung ist nicht etwa Antimonpentoxydhydrat, sondern das Kaliumsalz der Triantimon-

säure. Die Versuchsergebnisse des folgenden Abschnittes stehen hiermit und überhaupt mit den Befunden und den daraus gezogenen Folgerungen dieses Abschnittes in guter Übereinstimmung.

6. Die Darstellung und das Verhalten von kristallisierenden Alkalisalzen der Triantimonsäure.

Ein in der Literatur mitunter erwähntes saures Kaliumantimonat läßt sich leicht erhalten durch Sättigen einer 5%igen, kalten Lösung des monomolekularen Kaliumantimonates mit Kohlendioxyd. Dabei fällt ein pulverig erscheinender, weißer Niederschlag aus, welcher bei mehrmaliger Herstellung in bezug auf das Verhältnis von Kaliumoxyd zu Antimonpentoxyd stets dieselbe Zusammensetzung hatte: 13,25% K_2O , 69,60% Sb_2O_5 , 17,07% H_2O ; daraus ergibt sich ein Molekularverhältnis von $1,96 K_2O : 3Sb_2O_5 : 13,22 H_2O$. Man könnte folgende beide Formulierungen diskutieren: $K_2H_3Sb_3O_{10} \cdot 5,11 H_2O$ oder $K_2HSb_3O_9 \cdot 6,11 H_2O$. Es würde sich also rein schematisch um das saure Kaliumsalz einer Triantimonsäure handeln, welche man sich von der monomolekularen Ortho- oder Metaantimonsäure dadurch ableiten kann, daß man zwei Sauerstoffatome des Säurerestes durch den Rest SbO_4^{---} ersetzt.

Ein analoges Natriumsalz von geringerer Löslichkeit ließ sich leicht erhalten. Es entstand, wenn man etwa gleiche Teile von saurem Kaliumtriantimonat und Natriumchlorid mit Wasser zusammen auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln erwärmte. Nach 1—2 Stunden hatte sich die zunächst milchig getrübbte Flüssigkeit geklärt. Um den Umsatz vollständig zu gestalten, wurde das Reaktionsgemisch jedoch noch einige Zeit länger auf Wasserbadtemperatur gehalten. Das Salz zeigte bei zwei Darstellungen genau dieselbe Zusammensetzung: 9,93% Na_2O , 77,80% Sb_2O_5 , 12,35% H_2O . Auch hier kann man folgende Formulierungen annehmen: $Na_2H_3Sb_3O_{10} \cdot 2,78 H_2O$ oder $Na_2HSb_3O_9 \cdot 3,78 H_2O$. Das Natriumsalz erwies sich als frei von Kalium.

Beide Salze bilden einen feinen, weißen Niederschlag, welcher anfängt allmählich breiig zu werden, wenn beim Abfiltrieren die Mutterlauge entfernt wird. Die Masse ähnelt einem eben erstarrten Gipsbrei. Beim Pressen jedoch mit einem Spatel oder dergleichen zerfließt die Masse wieder, und weitere Mutterlauge kann entfernt werden. Über Chlorcalcium im evakuierten Exsiccator sind die Salze schon nach einigen Stunden ganz trocken und zeigen dann die oben angegebene Zusammensetzung. Die kristalline Struktur der

beiden sauren Alkalitriantimonate ließ sich unter dem Mikroskop einwandfrei erkennen. Sie zeigten lebhaftere BROWN'sche Bewegung.

Die bei 20° gesättigte Lösung des Kaliumsalzes in Wasser enthält $2,69 \cdot 10^{-3}$ Grammatome Antimon im Liter, die des Natriumsalzes aber nur $3,8 \cdot 10^{-5}$. Bei Annahme der einfachsten Formel $\text{Alk}_2\text{HSb}_3\text{O}_9 \cdot aq$ errechnet sich die Löslichkeit des Kaliumsalzes zu $0,9 \cdot 10^{-3}$, die des Natriumsalzes zu $1,3 \cdot 10^{-5}$ Mole pro 1 Liter. Ob sich die außerordentlich geringe Löslichkeit des sauren Natriumtriantimonates in der qualitativen oder quantitativen analytischen Chemie wird verwerten lassen, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Die Löslichkeit liegt in derselben Größenordnung wie die des Silberchlorides.

Wir haben in der gleichen Weise wie beim monomolekularen Kaliumantimonat den Diffusionskoeffizienten des sauren Kaliumtriantimonates in wäßrigen, elektrolythaltigen Lösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration festgestellt. Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 5 zusammengestellt. Der Antimon-gehalt der einzelnen Schichten wurde auch hier mit oxydimetrisch $5 \cdot 10^{-3}$ normaler Kaliumbromatlösung bestimmt.

Tabelle 5.

Nummer des Versuches	Lösungs- mittel und über- schichtende Lösung	Höhe <i>h</i> der einzelnen Schicht in cm	Versuchs- dauer <i>t</i> in Tagen	Verbrauch an Bromat- lösung in cm ³ f. d. einzelnen Schichten	Gehalt der Schichten in Bruchteilen von 1	Temperatur beim Diffusions- versuche	Diffusions- koeffizient <i>D</i>
9	0,1 n-KOH	2,08	5,97	1) 10,13	0,539	11,8°	1) 0,54
				2) 6,14	0,328		
				3) 1,98	0,106		3) 0,52
				4) 0,50	0,027		
8	0,1 n-KCl	2,34	7,03	1) 9,11	0,547	11,8°	1) 0,56
				2) 5,24	0,315		
				3) 1,90	0,114		3) 0,57
				4) 0,41	0,025		
3	0,01 n-HCl	2,05	7,03	1) 3,40	0,510	11,8°	1) 0,52
				2) 2,08	0,312		
				3) 0,81	0,121		3) 0,48
				4) 0,34	0,057		
5	0,1 n-HCl	2,26	10,20	1) 5,85	0,498	11,8°	1) 0,48
				2) 3,81	0,324		
				3) 1,58	0,134		3) 0,46
				4) 0,52	0,044		

Aus den Versuchen geht nun hervor, daß der Diffusionskoeffizient des Säurerestes von dem untersuchten Kaliumsalz in

schwach alkalischer und in neutraler Lösung gleich groß ist und bei 11,8° im Mittel 0,55 beträgt. Daraus ergibt sich analog der früheren Berechnung, daß der Säurerest des vorliegenden Kaliumantimonates etwa 3mal so schwer sein dürfte wie der des monomolekularen Kaliumantimonates. Es liegt also offenbar das Kaliumsalz einer Triantimonsäure vor, wie ja auch schon nach den analytischen Befunden angenommen wurde. Ferner bestätigt sich die früher mitgeteilte Annahme, daß das Triantimonatanion in neutraler und auch noch in schwach alkalischer Lösung das beständigere ist. Jedenfalls ist eine Aufspaltung des Triantimonatanions zu monomolekularem Antimonatanion in schwach alkalischer Lösung nicht erkennbar. Sie müßte sich durch einen größeren Diffusionskoeffizienten bemerkbar machen. In stärker sauren Lösungen wird in Übereinstimmung mit unseren früheren Diffusionsversuchen ein kleinerer Diffusionskoeffizient gefunden. Wie schon erwähnt, findet wahrscheinlich eine weitere Aggregation zu Tetraantimonatanion statt, ein Vorgang, welcher sich schematisch durch folgende Gleichung wiedergeben läßt:



In gleicher Weise wie bei dem monomolekularen Kaliumsalz wurde auch von Lösungen des sauren Kaliumtriantimonates die Wasserstoffionenkonzentration gemessen. In 0,001-antimonnormaler Lösung wurde sie zu $10^{-3.63}$ gefunden. Es wäre also von dem Salze $\text{K}_2\text{H}_3\text{Sb}_3\text{O}_{10} \cdot \text{aq}$ das eine der drei Wasserstoffionen zu 69% abdissoziiert! Seine Dissoziationskonstante wäre $5,3 \cdot 10^{-4}$. Die Triantimonsäure ist also eine außerordentlich starke Säure, denn es handelt sich um eine tertiäre Dissoziation. Die Phosphorsäure beispielsweise dissoziiert in wäßriger Lösung praktisch nur ein Wasserstoffion ab. Die Beobachtung, daß die komplexen Säuren nicht unerheblich stärker sind als ihre Komponenten, hat man in der Reihe der sogenannten Heteropolysäuren (23) bereits häufig gemacht.

7. Schlußbemerkungen.

Die Erkenntnisse, welche aus den bisherigen und den noch in Bearbeitung befindlichen Untersuchungen über die amphoteren Oxyhydrate und deren wäßrige Lösung gewonnen sind, gestatten einige Erwägungen über eine Reihe von Veröffentlichungen, die in der letzten Zeit erschienen sind. Es handelt sich um die Arbeiten von R. SCHWARZ (24) über Kieselsäuren und um die Arbeiten von

R. WILLSTÄTTER (25) über Zinnsäuren. Herr SCHWARZ trägt fein gepulverte, kristallinische Natriumsilicate, welche verschiedene Zusammensetzung in bezug auf das Verhältnis von Basenoxyd zu Säureanhydrid haben, in überschüssige starke Schwefelsäure ein und bewirkt dadurch Zersetzung und Abscheidung von Kieselsäure. Die so erhaltenen und dann gereinigten Kieselsäureabscheidungen werden der Entwässerung unterworfen. Haltepunkte auf den Entwässerungskurven sind dann Hinweise auf definierte Kieselsäuren. So erhält Herr SCHWARZ z. B. durch Zersetzung von Natriummetasilicat Na_2SiO_3 bei tieferen Temperaturen eine Kieselsäure, die ungefähr bei der Zusammensetzung $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ einen Haltepunkt aufweist. Diese Entwässerungsstufe wird als Metakieselsäure H_2SiO_3 angesprochen. Herr WILLSTÄTTER bereitet sich durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine Natriumstannatlösung eine Zinnsäureabscheidung, welche er in ähnlicher Weise entwässert. Die aus Zinn und Salpetersäure und aus Stannisalz und Ammoniak erhaltenen Zinndioxydhydratabscheidungen fallen nicht unter die augenblicklichen Betrachtungen. Es sei zunächst ganz davon abgesehen, daß vom kolloidchemischen Standpunkte aus sich Bedenken dagegen erheben lassen — und auch von ZSIGMONDY (26) und GUTBIER und HÜTTIG (27) erhoben worden sind —, solche Haltepunkte bei isobarer oder isothermer Entwässerung von Oxydhydraten der vorliegenden Art nur auf wohldefinierte Verbindungen zurückzuführen. Es sei hier vielmehr auf die Tatsache hingewiesen, welche auch wieder bei unserer Untersuchung in Erscheinung getreten ist, daß sich beim Ansäuern von Alkalisalzlösungen zahlreicher schwacher, anorganischer Säuren zunächst höher aggregierte Säuren bilden, als die zu sein pflegen, welche den ursprünglichen Alkalisalzen zugrunde lagen, und daß dann erst eine Niederschlagsbildung eintritt. Das ist z. B. der Fall bei der Vanadin-, Antimon-, Chrom-, Molybdän-, Wolframsäure (28) usw. Ferner liegen die Verhältnisse auch so bei den Heteropolysäuren, (23) in alkalischen Lösungen sind nebeneinander z. B. Silication und Wolframation vorhanden, beim Ansäuern bilden sich jedoch komplexe Kieselwolframsäureionen. Wir sind der Meinung, daß ähnliche Vorgänge auch beim Ansäuern von Alkalisilicat- und Alkalistannatlösungen stattfinden werden. Nur wenn man die Sicherheit hat, daß die erwähnte Aggregation nicht eintritt, oder daß die Umwandlungsgeschwindigkeit der niedrigmolekularen in die aggregierte Form außerordentlich gering ist, kann die dem Ausgangssalz zugrunde liegende schwache, anorganische

Säure in der Abscheidung noch vorhanden sein. Um Aussagen machen zu können über die Säuren, welche gegebenenfalls in Oxydhydratniederschlägen vorliegen, scheint es uns notwendig zu sein, die Vorgänge in den Lösungen bis zur Abscheidung zu verfolgen und über die Aggregationsgrade, die etwa durchlaufen werden, Kenntnisse zu erlangen.

Bei unseren Untersuchungen über die wäßrigen Lösungen der amphoteren Oxydhydrate handelt es sich häufig um Lösungen mit einem Verteilungszustand des gelösten Stoffes, der zwischen der molekularen und der kolloiden liegt. In diesem Gebiete ist öfters der Diffusionskoeffizient nicht ohne Erfolg zur angenäherten Bestimmung von Ionengewichten herangezogen worden. Es sei aber hier nicht verschwiegen, daß wir dabei auch gewisse Unstimmigkeiten beobachtet haben. Wir haben seinerzeit den Diffusionskoeffizienten des Säurerestes vom Natriumsalz der Hexamolybdänpentaperjodsäure $\text{Na}_5[\text{J}(\text{MoO}_4)_6]$ mit dem Diffusionskoeffizienten des Säurerestes vom Kaliumtantalat verglichen (1), und daraus auf den Säurerest einer Pentatantalsäure $\text{H}_7(\text{Ta}_5\text{O}_{16})$ geschlossen. Vergleicht man nun aber die damals allerdings bei ganz anderen Konzentrationsverhältnissen der Lösungen bestimmten Diffusionskoeffizienten mit den für die Antimonsäurereste gefundenen, so erhält man nicht völlig die gewünschte Übereinstimmung. Wir sind deswegen zurzeit damit beschäftigt, die Frage an bekannten Fällen experimentell zu prüfen, unter welchen Bedingungen die Verwendung der Diffusionskoeffizienten zu Molekulargewichtsbestimmungen von schwereren Säureresten zulässig ist.

Durch Messung des optischen Verhaltens von Lösungen, in denen Aggregationsvorgänge stattfinden oder bewirkt werden, denken wir noch tiefere Einblicke in die Chemie der amphoteren Oxydhydrate und ihrer alkalischen sowie auch sauren, wäßrigen Lösungen zu erhalten. Wir haben zunächst die Absorption von ultraviolettem Licht durch Alkaliwolframatlösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration festgestellt, und mit der Änderung des Diffusionskoeffizienten verglichen. (28) Alle diese und ähnliche Methoden werden es vermutlich gestatten, gelegentlich auch einmal etwas Genaueres über die verwickelten Vorgänge in den namentlich technisch so wichtigen Wasserglaslösungen (29) auszusagen.

Literaturverzeichnis und Anmerkungen.

- 1) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **144** (1925), 225.
- 2) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **127** (1923), 68.
- 3) J. M. VAN BEMMELEN: Die Absorption (Dresden 1910).
- 4) Kolloidchemie, II. Aufl. (Leipzig 1918), 208—263.
- 5) *Z. anorg. Chem.* **64** (1909), 368; **74** (1912), 207.
- 6) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **147** (1925), 5.
- 7) BERZEIUS: *Schweiggers Journal* **6** (1812), 144; FREMY: *Journ. f. prakt. Chem.* **29** (1843), 86; **34** (1845), 290; **45** (1848), 209; HEFFTER: *Pogg. Ann.* **386** (1852), 418; GEUTHER: *Journ. f. prakt. Chem.* **4** (1871), 438; DAUBRAWA: *Ann.* **186** (1877), 110; CONRAD: *Jahresber.* 1879, 287; SCHNEIDER: *Wied. Ann.* **98** (1880), 293; v. KNORRE und OLSCHESKY: *Ber.* **18** (1885), 2353; **20** (1887), 3043; BEILSTEIN und BLÄSE: *Zentralbl.* 1889 803; EBEL: Dissertation 1890, Berlin; DELACROIX: *Journ. pharm. chim. Paris* [6] **6** (1897), 337; SENDERENS: *Bull. soc. chim. Paris* [3] **21** (1899), 47; DELACROIX: *Bull. soc. chim.*, Paris [3] **21** (1899), 1049; **25** (1901), 288; TOMOULA: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **118** (1921), 8; JANDER u. SIMON: *Z. anorg. u. allg. Chemie* **127** (1923), 68; JANDER u. BRANDT: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **147** (1925), 5.
- 8) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **147** (1925), 5.
- 9) OSTWALD-LUTHER: *Physiko-chemische Meßmethoden*, IX. Aufl. 537.
- 10) Die Analysen wurden nach einem Verfahren durchgeführt, über welches demnächst an anderer Stelle berichtet werden soll. Vgl. auch W. BRÜLL: „Über die Sauerstoffsäuren des fünfwertigen Antimons und ihre Alkalisalze“; Inaugural-Dissertation, Göttingen 1926.
- 11) Vgl. auch die eben zitierte Inaugural-Dissertation von W. BRÜLL.
- 12) NERNST: *Theoretische Chemie*, 10. Aufl. (Stuttgart 1921), 298.
- 13) NOYES: *Z. f. physik. Chem.* **6** (1890), 241; **9** (1892), 603; **16** (1895), 125; **26** (1898), 152.
- 14) *Journ. chem. soc.* **87** (1905), 11.
- 15) Bezogen von der Firma F. u. M. LAUTENSCHLÄGER in München.
- 16) NERNST l. c. Seite 583 u. 602; vgl. auch SHIELDS: *Z. f. physik. Chem.* **12** (1893), 167.
- 17) *Z. f. physik. Chem.* **6** (1890), 564.
- 18) *Pogg. Ann.* **94** (1855), 59.
- 19) *Ber. d. Kais. Akad. zu Wien, Mathem.-naturw. Klasse* **79** (1879), Abt. II, 167.
- 20) *Wiedem. Ann.* **52** (1894), 166. Vgl. auch G. JANDER u. H. SCHULZ: *Ergänzungsband zu Band 36 der Kolloid-Zeitschr. (ZSIGMONDY-Festschrift)* (1925), 113.
- 21) *Z. f. physik. Chem.* **30** (1899), 545.
- 22) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **144** (1925), 237. *Ergänzungsband zu Bd. 36 der Kolloid-Zeitschr. (ZSIGMONDY-Festschrift)* (1925), 113.
- 23) ROSENHEIM: *Heteropolysäuren*, Handbuch d. anorg. Chem. von ABBEGG-AUERBACH, Bd. 4, Abteilung 1, Hälfte 2, Seite 1002 (1921). Vgl. auch ROSENHEIM u. BAUER: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **93** (1915), 284; ABBEGG u. BODLÄNDER: *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 477, 485.

24) *Ber.* 57 (1924), 1477; 58 (1925), 73.

25) *Ber.* 57 (1924), 63 und 1491.

26) *Ber.* 59 (1926), 467.

27) *Ber.* 59 (1926), 1232.

28) Eine demnächst erscheinende Veröffentlichung von H. SCHULZ und G. JANDER wird hierüber berichten.

29) HERMANN MAYER: Das Wasserglas, Sammlung Vieweg, Braunschweig 1925.

Göttingen, Anorganische Abteilung des allgemeinen chemischen Institutes der Universität, 12. Oktober 1926.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Oktober 1926.

Ein Beitrag zur Reaktionsfähigkeit des Siliciums.

Von FRANZ ROLL.

Mit 3 Kurven im Text.

Das Reaktionsvermögen des Siliciums wird in erster Linie in weitgehendem Maße durch seine Darstellung und die Umkristallisation beeinflusst. Weiterhin spielt die allotrope Modifikation des Elements eine große Rolle, wobei man bis jetzt eine amorphe und kristallisierte Art in ihren Eigenschaften aufgestellt hat, während die diamantene sowie die graphische Form¹⁾ nicht als selbständig angesehen wird. Einen Beitrag zur Allotropie des Siliciums bildet eine bis heute nicht veröffentlichte Dissertation²⁾, in der nur die kristallisierte Art, auf Grund thermoanalytischer Versuche, als allein existenzberechtigte Art angesehen wird. Die Frage nach dem tieferen Grunde jener Allotropie wird hierbei offen gelassen.

Das Versuchsmaterial hatte die in Tab. 1 zusammengestellten Analysen:

Tabelle 1.

	SiO ₂	Al	Fe	Zn	Cu	Mn	C
gereinigt.	{	0,54	0,60	0,02	0,10	—	—
Kahlbaum		0,28	0,20	0,10	0,15	—	—
kristall.	{	10,5	0,25	0,92	0,58	—	—
amorph		9,25	0,75	0,90	0,54	—	—

Je nach den Verunreinigungen, die im Silicium vorliegen, sind auch die Eigenschaften des Elements, das wohl noch nie völlig rein dargestellt wurde, recht verschieden und es mag sein, daß ein Teil der in der Literatur zu findenden sich widersprechenden Angaben sich darauf zurückführen lassen. So unterstützt die Löslichkeit des Si in Flußsäure ein Zusatz von SiO₂.

Zu den Versuchen wurde kristallisiertes und amorphes Silicium verwendet.

¹⁾ W. H. MILLER, *Phil. Mag.* [4] 1866, 397; *Journ. Biol.* 1866, 191.

²⁾ F. ROLL, Diss. Erlangen 1925.

Das Verhalten gegen Wasser, das VIGOUROUX¹⁾ zuerst studiert hat, führt zu ganz anderen Resultaten als sie genannter Forscher beobachtet haben will.

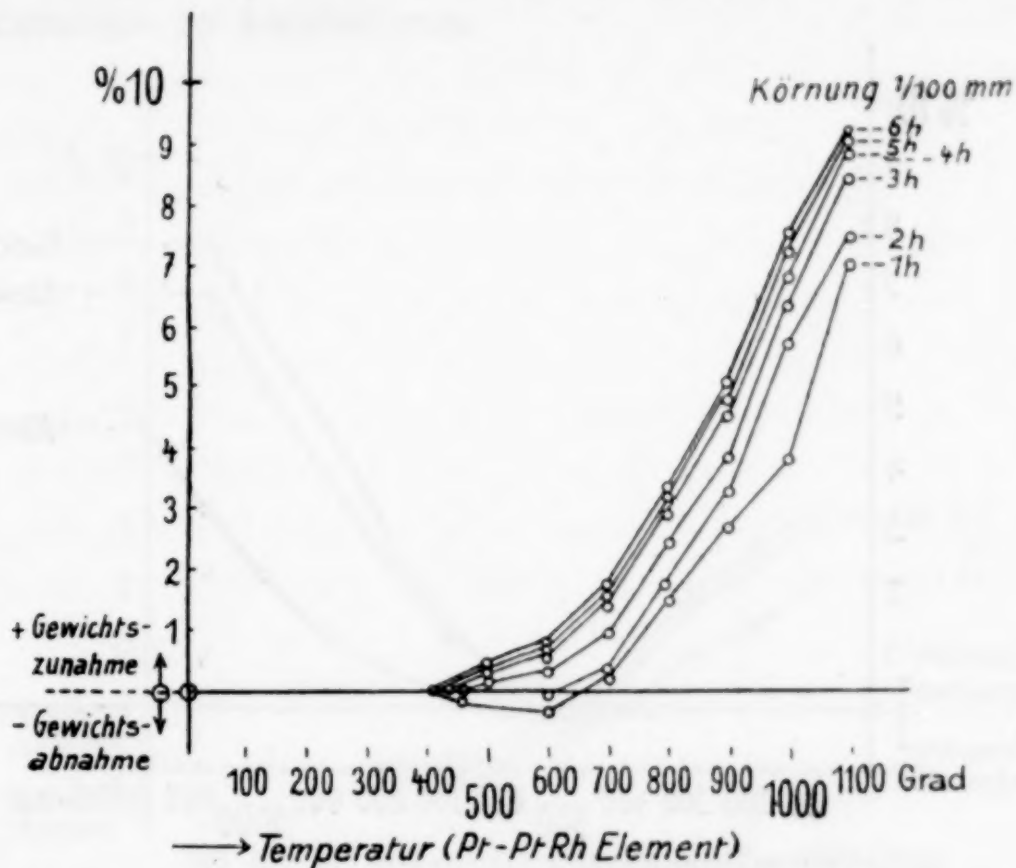
Um einige Klarheit zu schaffen, wurde Silicium in sauerstofffreiem, reinstem Wasser und in sauerstoffgesättigtem Wasser nach einjährigem Lagern unter Wasser auf den SiO_2 -Gehalt hin untersucht. Beim kristallisierten Silicium ergab sich in Abwesenheit von Sauerstoff selbst nach dieser langen Beobachtungszeit, nur eine geringe Zunahme von maximal 2% SiO_2 , während im sauerstoffhaltigen eine SiO_2 -Zunahme von maximal 10% festzustellen war. Mit zunehmender Verunreinigung, besonders an SiO_2 , ergaben sich Zunahmen, bedingt durch die Oxydation, die in weiten Grenzen schwankten.

Das sogenannte amorphe Silicium, wahrscheinlich nichts anderes als eine Lösung von SiO_2 in Si, was sich schon aus dem höheren SiO_2 -Gehalt ergeben mag, verhält sich bei diesem Versuch ebenso, nur ist die Größenordnung der Zunahme an Dioxyd verschieden. Im sauerstofffreien Wasser war eine Zunahme von 5 bis maximal 8,2% und in sauerstoffhaltigem Wasser eine solche von 12 bis maximal 20,5% zu verzeichnen. Bei diesen Vergleichen ist zu berücksichtigen, daß die Korngröße des Versuchsmaterials möglichst gleich ist, denn mit dem Verhältnis der Oberfläche zur Masse variiert das Ergebnis. Es wurde aus diesem Grunde eine Siebung vorgenommen, wobei die Körnung, wie sich das mikroskopisch nachweisen ließ, gleichmäßig war und einen ungefähren Durchmesser von $\frac{1}{100}$ mm aufwies. Bei der Bestimmung des SiO_2 -Gehaltes ist noch zu berücksichtigen, daß das Element verhältnismäßig viel Wasser eingeschlossen hielt, was erst bei einer Trocknung bei 200° C auszutreiben war. Ganz ungleich höher wird die SiO_2 -Zunahme des gleichmäßig gekörnten kristallisierten wie amorphen Elements, wenn die Temperatur des Wassers auf Siedepunkt gebracht wird. Es zeigt sich entsprechend der größeren Reaktionsgeschwindigkeit eine weitgehende Oxydation, die bei einer Versuchsreihe, welche sich über einen Monat hinzog, nachstehende Resultate ergab. Das kristallisierte Silicium hatte im O_2 -freien Wasser um 12%, in O_2 -haltigem Wasser um 25—30% zugenommen, während das amorphe Element 30% bzw. 45 bis 50% an SiO_2 zugenommen hatte.

¹⁾ VIGOUROUX, Zbl. 1895, I, 628 u. II, 12.

Stark widersprechende Angaben finden sich in der Literatur, soweit es das Verhalten des Metalloids gegenüber gasförmigem Sauerstoff betrifft.

So findet VIGOUROUX¹⁾ ein lebhaftes Verbrennen des Si zu SiO₂ in beiden Formen, dem kristallisierten wie dem amorphen Element, die schon bei 400° stattfinden soll, wobei die dabei auftretende Reaktionswärme, welche MIXTER²⁾ studiert hat, die Verbrennung sehr lebhaft gestalten soll. Die Reaktion ergibt zwar etwa 191 cal,



Kurve 1.

Oxydation des reinen Siliciums (Kristall). Einwage 0,3000 g.

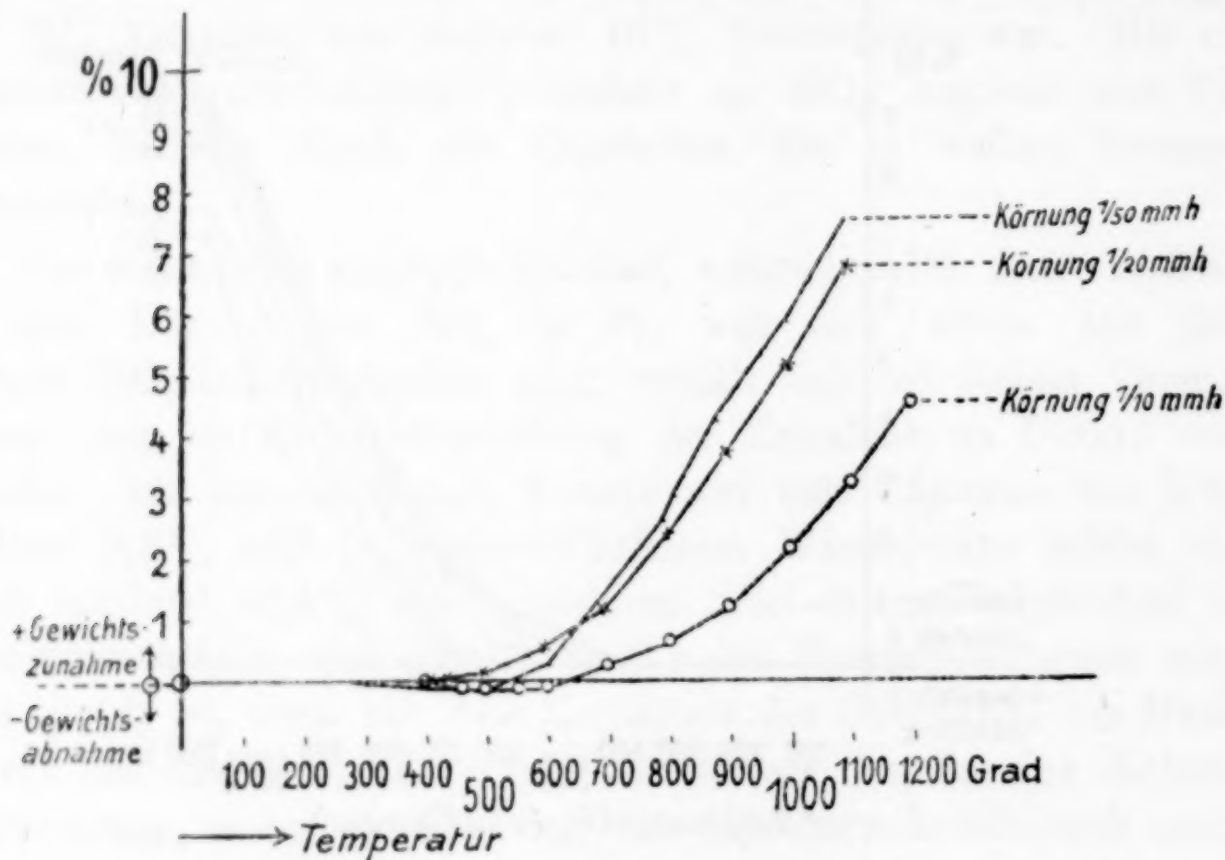
aber die Verbrennung gestaltet sich nie lebhaft und dann ist eine Oxydation bei 400° sehr gering. Die nun folgenden Versuche wurden so vorgenommen, daß das kristallisierte Silicium in verschiedener Körnung und Reinheitsgrad in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit mit darüberstreichendem reinsten Sauerstoff im elektrischen Ofen erhitzt wurde. Es ergaben sich dabei die Kurven 1 und 2. Die y -Achse gibt die prozentuale Gewichtszunahme an und auf der x -Achse ist die Temperatur aufgetragen. Die Einwage betrug 0,3000 g und sie wurde in einem großen unglasierten Schiffchen gleichmäßig ausgebreitet. Während einer Zeitdauer von 1 bis 6 Stunden wurde bei der Temperatur von 100—1100° (Pt-PtRh-

¹⁾ VIGOUROUX, *Compt. rend.* 120 (1895), 370; *Zbl.* 1895, I, 628.

²⁾ MIXTER, *Am. Journ. science* (SILL.) [4] 24 (1907), 130; *Zbl.* 1907, II, 1480.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 158.

Element Heräus) das Verhalten des Si gegenüber dem O_2 beobachtet. Zu den Versuchen wurde immer neues, auf Körnung kontrolliertes Material verwendet.

Wie aus den Kurven ersichtlich ist, steht die SiO_2 -Zunahme des Elements in einem Abhängigkeitsverhältnis zur Korngröße zur Zeit und Temperatur. Der gleichmäßigen Temperatursteigerung entspricht nicht eine gleichmäßige Gewichtszunahme des Si, was darauf zurückzuführen ist, daß das schon gebildete SiO_2 eine Art Schutz-



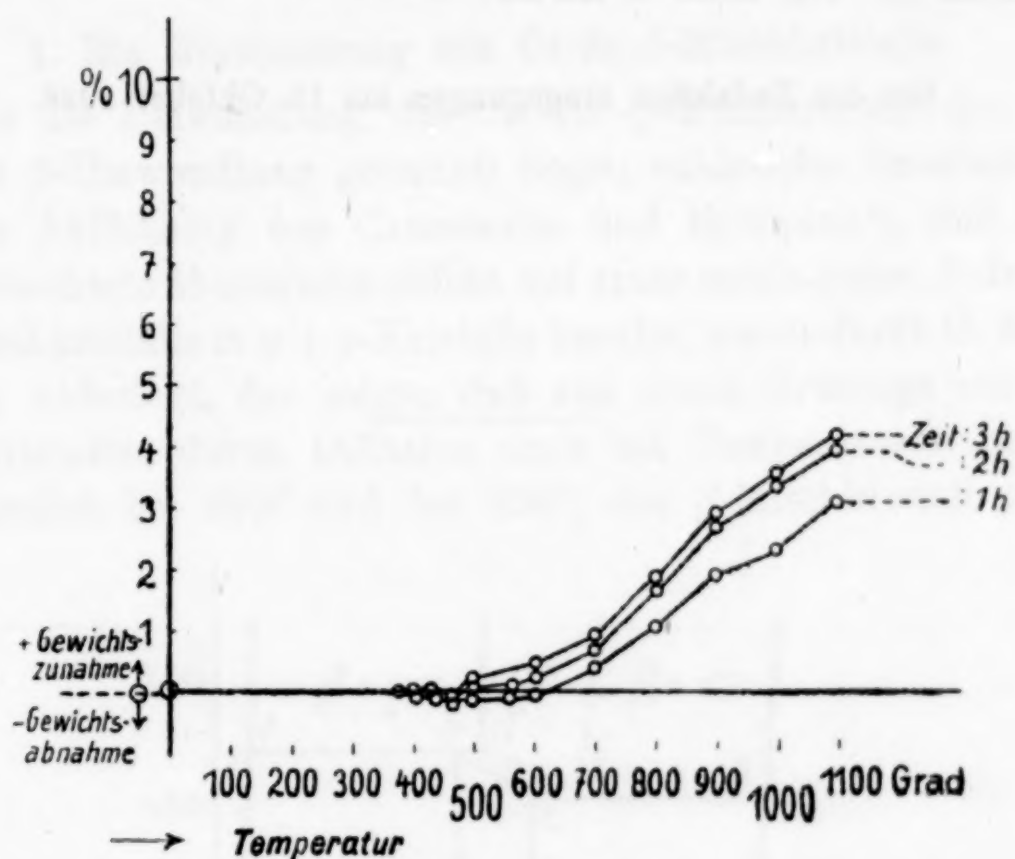
Kurve 2.

Oxydation des Siliciums (Kristall) in Abhängigkeit der Körnung während einer Zeitdauer von 3 Stunden.

schicht dem Sauerstoff gegenüber spielt. Mit zunehmender Korngröße nimmt die Gewichtszunahme ab, was durch die Oberfläche der Körner bedingt ist. Ein Aufglühen des Si durch die mit der Oxydation verbundenen Wärmetönung ist nicht beobachtet worden. Die Reaktion ist selbst bei 1100° still verlaufen. Unter $250^\circ C$ ist keine Oxydation bemerkt worden. Hier ließ sich auch nach 15stündigem Erhitzen kein SiO_2 mikroskopisch wie analytisch nachweisen. Die Reaktionstemperatur dürfte somit bei 300° liegen. Das Silicium ist befähigt Gase einzuschließen, welche bei Temperaturen um $200-500^\circ$ wieder abgegeben werden. Welche Gase eingeschlossen waren, ist schwer nachzuweisen. Gasanalytisch wurden im auf-

gefangenen Sauerstoff $\sim 2\%$ Kohlensäure und $\sim 5\%$ Wasser festgestellt. Es erscheint jedoch wahrscheinlich, daß vornehmlich Kohlenwasserstoffe und Silane auftreten.

Das Silicium, mit größerer Dioxydverunreinigung (bis 15%), verhält sich bei diesen Oxydationsversuchen nur graduell verschieden vom reinen Element. Die Gewichtszunahme ist in Kurve 3 wiedergegeben. Zu berücksichtigen ist hier noch der größere Fe- und Al-Gehalt. Bei höherer Temperatur ist ein stärkerer Abfall der Gewichtszunahme zu konstatieren.



Kurve 3.

Oxydation des mit SiO_2 ($14,5\%$) verunreinigten Elementes (Kristall).
Körnung $\sim 1/100$ mm.

Tabelle 2.

Farbtafel der Si-Oxydation.

Oxydation	1 ^h	2 ^h	3 ^h
300°	braungrau	braungrau	braungrau
400	"	"	"
500	"	"	dunkelgrau
600	"	dunkelgrau	"
700	"	"	"
800	"	blaugrau	blaugrau
900	dunkelstahlblau	stahlblau	stahlblau
1000	"	"	rotviolett
1100	rotviolett	rotviolett	"

Eigenartig sind an reinem Silicium die Färbungen, die beim Oxydieren auftreten. Das reine kristallisierte Ausgangsmaterial war stahlgrau mit metallischem Glanz, während die Behandlung mit Sauerstoff die in Tab. 2 zusammengestellten Färbungen ergab. In welchem Zusammenhang diese Färbungen stehen, ist unbekannt, sicher aber ist es, daß die dünne Oxydationsschicht eine gewisse Schuld daran trägt.

Würzburg, Privatlaboratorium Dr. ing. L. C. Glaser und Versuchsanstalt der Fa. Bohn & Herber.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Oktober 1926.

Über Umwandlungen, die in homogener anisotroper Phase ohne Umkristallisation verlaufen.

Von G. TAMMANN und OTTO HEUSLER.

Mit 8 Figuren im Text.

1. Die Umwandlung des Cu-Zn- β -Mischkristalls.

Über die Umwandlung des Cu-Zn- β -Mischkristalls (im folgenden kurz β -Umwandlung genannt) liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Die Auffassung von CARPENTER und EDWARDS¹⁾, daß der bei 470° beobachtete thermische Effekt auf einer eutektoiden Aufspaltung des β -Mischkristalls in $\alpha + \gamma$ -Kristalle beruhe, wurde durch G. MASING²⁾ endgültig widerlegt, der zeigte, daß aus einem Gemenge von α - und γ -Mischkristallen durch Diffusion auch bei Temperaturen unterhalb 470°, nämlich bei 400° und bei 200°, der β -Mischkristall entsteht.

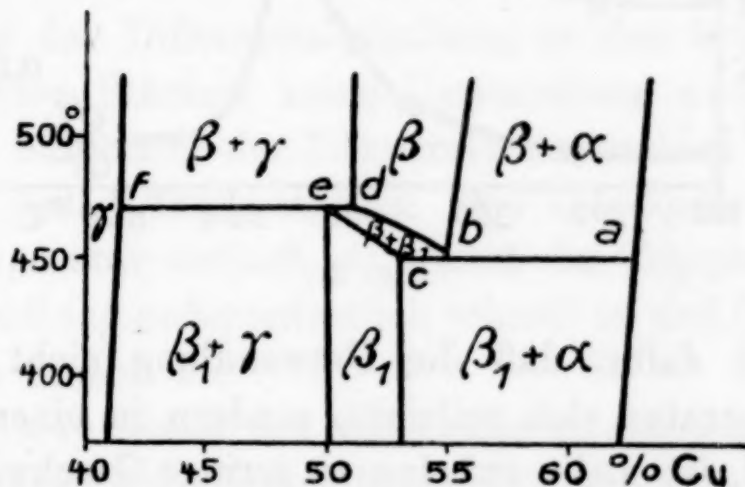


Fig. 1.

I. L. HAUGHTON und W. T. GRIFFITHS³⁾ nahmen auf Grund von Widerstandsmessungen an, daß zwischen 51 und 55% Cu der β -Mischkristall in einem Intervall, begrenzt durch die Kurven bd und ce (Fig. 1) sich in den β_1 -Mischkristall umwandelt. Diese Umwandlung findet auch in den Gemengen von α - mit β - und γ - mit β -Mischkristallen statt.

¹⁾ Journ. Inst. Metals 10 (1911), 127.

²⁾ Z. f. Metallkunde 16 (1924), 96.

³⁾ Journ. Inst. Metals 34 (1925), 235.

D. JITSUKA ¹⁾ schloß auf Grund von Abkühlungskurven, daß die β -Mischkristalle zwei polymorphe Umwandlungen erleiden, eine bei 470° und eine bei 450°.

T. MATSUDA ²⁾ hingegen fand auf Grund sorgfältiger Messungen, daß im Konzentrationsgebiet der β -Umwandlung, 41 bis 63% Cu, kontinuierliche beschleunigte Änderungen des Wärmeinhalts, des Volums und des elektrischen Widerstands auftreten, die sich über das Temperaturintervall von 300° bis 500° verfolgen lassen. Zwischen 450° und 470° haben diese Änderungen ihre maximalen Werte. In Figur 2 sind nach Messungen von MATSUDA die Änderungen der Länge, $\frac{dl}{dt}$, in Skalenteilen pro 1° und des elektrischen Widerstands, $\frac{d\rho}{dt} \cdot 10^{-7}$, in Ohm pro 1° in Abhängigkeit von der Temperatur für ein β -Messing mit 51,34% Cu aufgetragen.

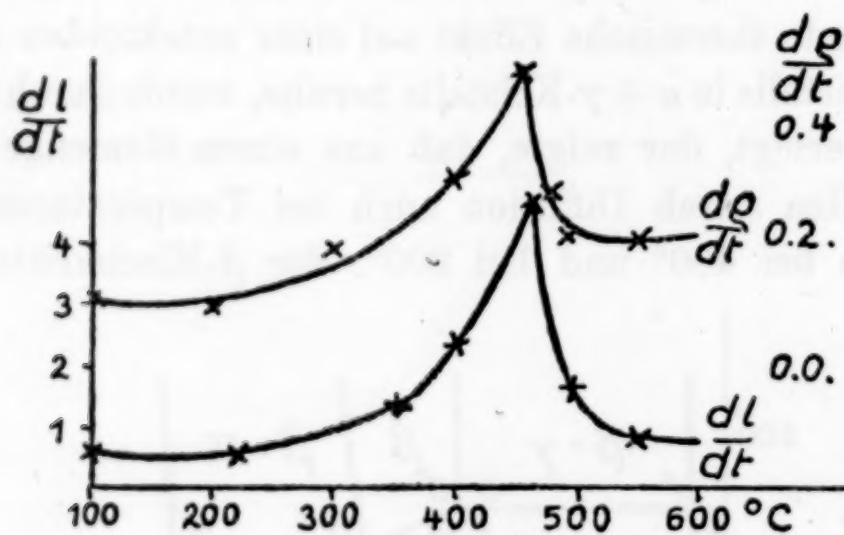


Fig. 2.

Der Grund dafür, daß die Umwandlung nicht bei einer bestimmten Temperatur sich vollzieht, sondern in einem großen Temperaturintervall, ist nicht auf eine zu geringe Geschwindigkeit dieser Umwandlung zu schieben. Denn erhält man zwischen 200 und 500° die Temperatur unveränderlich, so hört auch die Umwandlung auf. Für die Längenänderung der Legierung mit 51,34% Cu konnte MATSUDA (Fig. 36 l. c.) zeigen, daß, wenn man die Temperatur des in der Umwandlung befindlichen Messings bei 405°, 450° oder 470° anhält, eine Längenänderung nicht mehr stattfindet, und das Analoge konnte IMAI ³⁾ (Fig. 11, l. c.) für den Widerstand eines Messings mit 52% Cu zeigen.

¹⁾ *Memoirs of the College of Science Kyoto imp. Univ.* Serie A. 8. Sep. (1925).

²⁾ *The Science rep. of the Tohoku imp. Univ.* 11 (1922), 223.

³⁾ *The Sc. rep. of the Tohoku imp. Univ.* 11 (1922), 313.

Diese sehr merkwürdigen Feststellungen wurden durch Aufnahme von Differentialerhitzungs- und Abkühlungskurven bestätigt.

In die zentrale Bohrung eines Stückes von 30 g eines Messings mit 52% Cu und in ein Cu-Stück von dem gleichen Gewicht wurden die nackten Lötstellen zweier gegeneinander geschalteten Ni-Ni/Cr-Thermoelemente eingeführt und die beiden Proben in symmetrischer Lage in einem Ofen, der mit einem Kupferrohr ausgekleidet war, mit einer Geschwindigkeit von etwa 10° pro 1 Min. erhitzt.

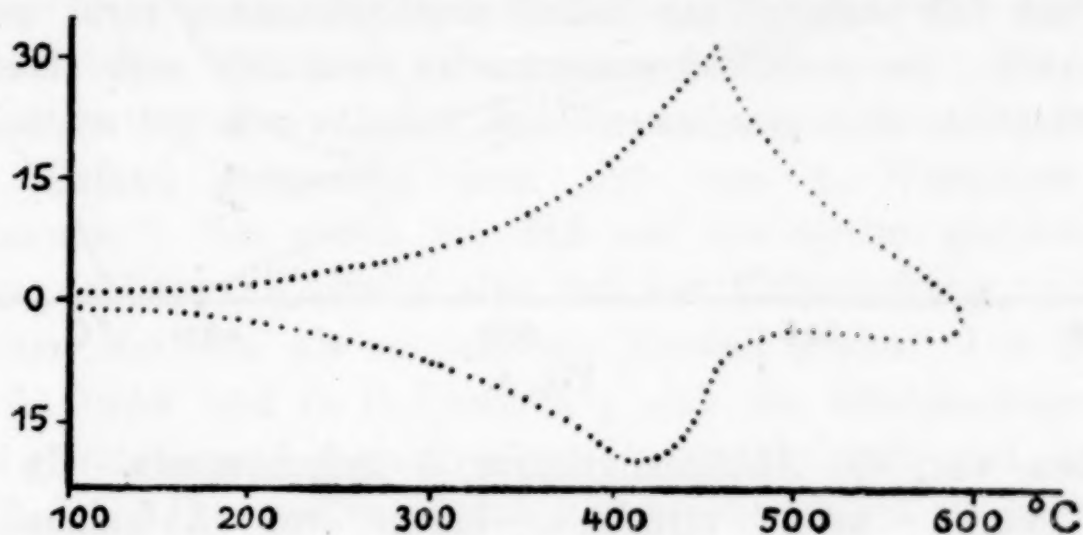


Fig. 3.

Wenn bei der Differentialschaltung in den beiden miteinander zu vergleichenden Stücken keine Umwandlung auftritt, so ist bei gleichmäßiger Erhitzung der Temperaturunterschied der beiden Lötstellen gleich Null. Tritt dagegen eine Umwandlung auf, die bei derselben Temperatur verläuft, so wächst der Temperaturunterschied bei der Umwandlung außerordentlich schnell an und fällt bei weiterem Erhitzen auch schnell ab.

Bei der Umwandlung des β -Messings hingegen beginnt von etwa 200° an die Temperaturdifferenz beider Lötstellen zu wachsen (Fig. 3) und wächst bis 456° , der Temperatur, bei welcher die Umwandlungsgeschwindigkeit ihren Höchstwert zum Schluß der Umwandlung erreicht hat. Bei der Abkühlung setzt die Reaktion bei etwa 490° ein, erreicht dann schnell eine größere Geschwindigkeit und fällt schließlich von 410° an langsam ab.

Durch Abschrecken in kaltem Wasser konnte die Umwandlung nicht übersprungen werden; denn auf den Differentialerhitzungskurven abgeschreckter Proben von β -Messing konnte ein Anlaßeffect, bestehend in einer Wärmeentwicklung nicht beobachtet werden.

Daß die β -Umwandlung nicht wegen langsamer Umwandlungsgeschwindigkeit in einem Temperaturintervall verläuft, konnte auch

auf thermischem Wege gezeigt werden. Nach Aufnahme der Differentialabkühlungskurve 1 (Fig. 4) wurde die Temperatur auf 428° gesteigert und 1 Stunde konstant erhalten; danach wurde die Abkühlungskurve 2 aufgenommen. Darauf wurde wieder erhitzt bis 415° und nachdem die Temperatur $\frac{1}{2}$ Stunde konstant

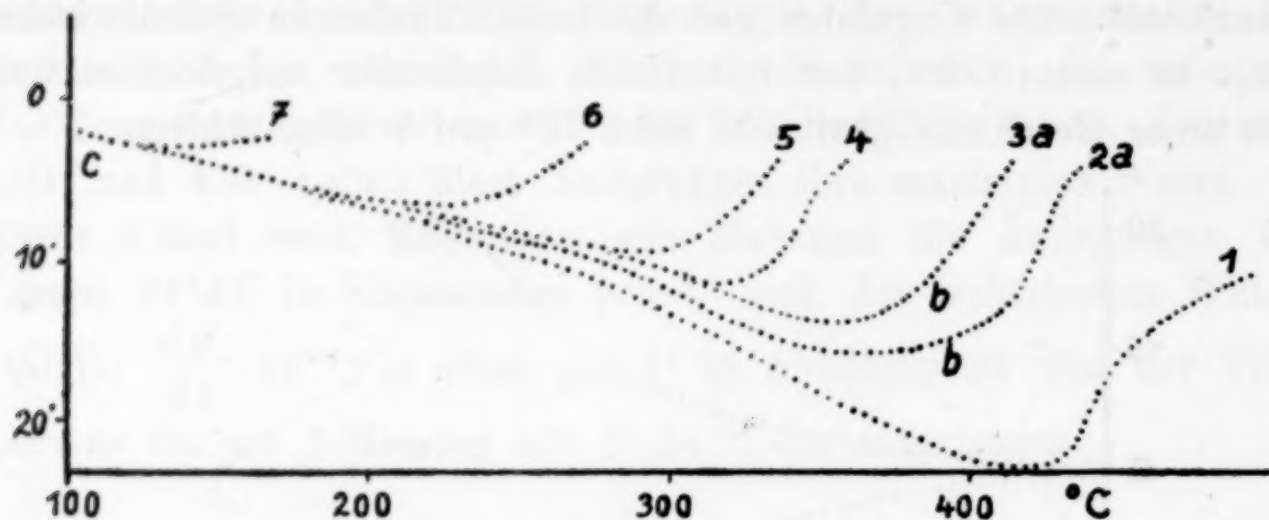


Fig. 4.

geblieben war, die Abkühlungskurve 3 aufgenommen. In dieser Weise wurde weiter verfahren, indem vor Aufnahme einer Differentialabkühlungskurve die Ausgangstemperatur mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde konstant erhalten war. Noch bei 170° (Kurve 7) ist die Reaktion nicht vollständig verlaufen.

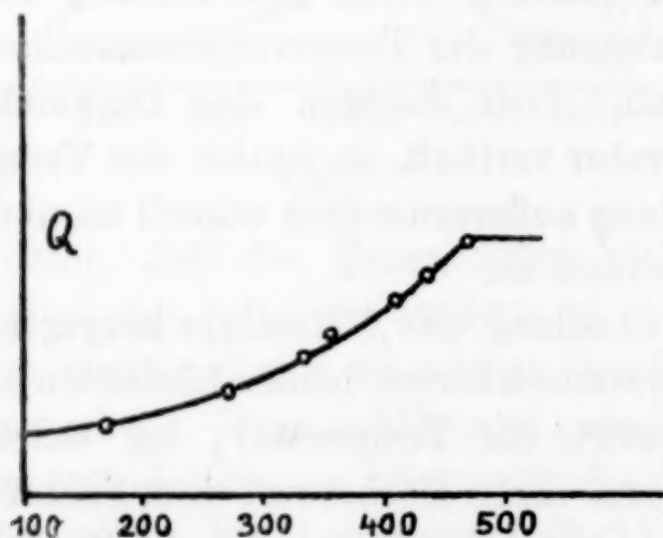


Fig. 5.

Zur Konstruktion der Kurve, die die Abhängigkeit der Dissoziationswärme Q von der Temperatur angibt, wurde aus den Differentialabkühlungskurven der Figur 4 die Größe der Flächenstücke abc ermittelt und in Abhängigkeit von der Temperatur in Figur 5 aufgetragen.

Von allen Autoren ist bisher ausdrücklich gesagt worden, daß die von $500\text{--}600^{\circ}$ abgeschreckten β -Mischkristalle sich in ihrer

Struktur von den langsam gekühlten nicht unterscheiden. Sogar CARPENTER, der einen eutektoiden Zerfall annimmt, hat dies ausgesagt. Ein zweites polygonales Netzwerk auf der Schlifffläche der langsam gekühlten Proben, dessen Auftreten eine Umkristallisation beweisen würde, ist von keinem Autor beobachtet worden.

Wesentlich ist folgende Feststellung. Erhitzt man einen Schliff von β -Messing in Wasserstoff auf 400° , so tritt ein grobmaschiges Korngrenzennetzwerk hervor. Erhitzt man denselben Schliff auf 520° , so zeigen zuvor gekennzeichnete Stellen des Schliffes, daß das Netzwerk nach dem Erhitzen unverändert geblieben ist. Eine Umkristallisation hat also während der Umwandlung nicht stattgefunden. Diesem Befund entspricht auch der von A. WESTGREN und G. PHRAGMEN.¹⁾ Sie geben an, daß ein aus einem grobkörnigen β -Messing isolierter Kristallit sich bei der Untersuchung nach der LAUE'schen Methode als ein einziger Kristall erwies. Der Befund von E. A. OWEN und G. D. PRESTON²⁾, daß die Röntgendiagramme langsam gekühlter und abgeschreckter Proben identisch sind, beweist nur, daß die β -Umwandlung durch Abschrecken nicht übersprungen werden kann.

Nachdem man zu der Überzeugung gekommen ist, daß in der β -Umwandlung ein neuartiger Vorgang aufgefunden worden ist, wird man darauf ausgehen, nach analogen Umwandlungen zu suchen. Solche könnten folgende sein.

1. T. MATSUDA³⁾ hat im Cu-Zn- γ -Mischkristall zwischen 260° und 280° eine solche in einem Intervall sich vollziehende Umwandlung thermisch, dilatometrisch und durch Widerstandsmessungen nachgewiesen.

2. T. ISIHARA⁴⁾ hat im Al-Zn- β -Mischkristall (Al_2Zn_3) zwischen 340° und 360° eine ebensolche ohne Änderung des Korns verlaufende Umwandlung dilatometrisch und durch Widerstandsmessungen gefunden und in den Cu-Sn- α -Mischkristallen⁵⁾ durch Widerstandsmessungen einen ähnlichen Vorgang, der aber auch durch Homogenisierung von Schichtkristallen zu erklären ist. Hierfür spricht besonders die Tatsache, daß sich dieser Vorgang dilatometrisch und, wie die Differentialabkühlungskurve einer bei 750°

¹⁾ *Phil. Mag.* [6] 50 (1925), 321.

²⁾ *Proc. Phys. Soc. London* 36 (1923), 49.

³⁾ *The Sc. rep. of the Tohoku imp. Univ.* 11 (1922), 223.

⁴⁾ *The Sc. rep. of the Tohoku imp. Univ.* 13 (1924), 427; 15 (1926), 209.

⁵⁾ *The Sc. rep. of the Tohoku imp. Univ.* 13 (1924), 73; 15 (1926), 225.

10 Stunden homogenisierten α -Bronze mit 11% Sn ergab, auch thermisch nicht nachweisen läßt.

3. In den β -Mischkristallen von Ag-Zn und Au-Zn könnten analoge Umwandlungen auftreten, wie in den Cu-Zn- β -Mischkristallen, da nach A. WESTGREN und G. PHRAGMEN (l. c.) ihnen das Raumgitter des β -Messings zukommt.

2. Zur Deutung der Umwandlung im β -Messing.

Man könnte die Umwandlung des β -Messings auf eine in homogener, anisotroper Phase vor sich gehende Dissoziation der Verbindung Cu-Zn zurückführen und steht nun vor der Frage, in welcher Weise eine Dissoziation einer Molekülart in einem binär zusammengesetzten Kristall zu deuten ist.

In diesem Kristall sind die beiden Atomarten bei tieferen Temperaturen, bei denen eine Dissoziation noch nicht merklich ist, und bei höheren Temperaturen, bei denen sie vollendet ist, in gleicher Weise im raumzentriert-kubischen Gitter verteilt, indem nach WESTGREN und PHRAGMEN (l. c.) die Punkte des einen einfach kubischen Gitters mit Cu-Atomen, die des andern mit Zn-Atomen besetzt sind. Über das Vorhandensein oder Nichvorhandensein von Bindungen zwischen je einem Cu-Atom und einem Zn-Atom kann die Röntgenanalyse bekanntlich nichts aussagen. Sie sagt aber aus, daß die Gitterpunkte, um welche die Atome schwingen, vor und nach der Umwandlung, abgesehen von der Wärmeausdehnung, dieselben Koordinaten haben. Bevor man die Gitterpunkte mit Atomen besetzt dachte, ließ man Moleküle um die Gitterpunkte schwingen und nahm den Abstand der Atome im Molekül kleiner an als die Abstände der Gitterpunkte. Die Dissoziation in einem Kristall konnte man dann ähnlich auffassen, wie die in einem Gase. Bei den neuen Vorstellungen über die Verteilung der molekülbildenden Atome im Gitter steht man vor der Schwierigkeit, daß die Atome nicht dissoziierter und dissoziierter Moleküle gleiche Abstände haben und man sucht nach einem physikalischen Vorgang, in dem sich die Dissoziation geltend macht.

Wenn die beiden verschiedenen Atomarten miteinander verbunden sind, so können sie bei der inneren Diffusion, beim Platzwechsel, nur paarweise ihre Plätze vertauschen. Wenn die Verbindung dissoziiert, so wechseln die einzelnen Atome unabhängig voneinander ihre Plätze. Die relative Zahl der im Platzwechsel begriffenen Atome und Moleküle, bezogen auf die Gesamtzahl der im

Kristall vorhandenen Atome, wird mit der Temperatur nach einer e -Funktion zunehmen. Der Dissoziationsgrad ist die Zahl der Atome, die unabhängig voneinander ihre Plätze wechseln, dividiert durch die Gesamtzahl der Atome, die einzeln und paarweise im Platzwechsel begriffen sind.

Der so definierte Dissoziationsgrad ist gleich der im Gitter vorhandenen Zahl unverbundener Atome, dividiert durch die Gesamtzahl der Atome. Die Abhängigkeit der Dissoziationswärme von der Temperatur (Fig. 5) gibt bei konstanter Dissoziationswärme pro Mol eine Vorstellung von der Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgrades.

3. Die Umwandlung der Au-Cu-Mischkristalle mit 0,25 Mol Au.

In der lückenlosen Mischkristallreihe Au-Cu fanden KURNAKOW, ZEMCZUZY und ZASEDATELEV¹⁾ eine Umwandlung, die sich von 0,20 bis 0,35 Mol Au durch Verzögerungen auf den Abkühlungskurven kenntlich macht. Die maximale Temperatur dieser Verzögerungen liegt bei 0,25 Mol Au bei 385°. Sie konnten an abgeschreckten und langsam gekühlten Legierungen dieses Bereiches keine Neukristallisation beobachten. C. H. JOHANSSON und J. O. LINDE²⁾ fanden für die Legierung mit 0,25 Mol Au das reguläre, flächenzentrierte Gitter. Wenn sie die Legierung nach der Kristallisation mehrere Stunden bei einer Temperatur nahe unter dem Schmelzintervall hielten, so traten nach dem Abschrecken die Extraintensitätsmaxima, welche der normalen Verteilung entsprechen, nicht auf. Wenn aber die Temperatur im Laufe von 24 Stunden das Umwandlungsintervall durchschritt, so fanden sich die Linien, die der normalen Verteilung entsprechen. Leider haben sie nicht die langsam gekühlten Legierungen nochmals erhitzt und bei einer Temperatur oberhalb des Endes der Umwandlung untersucht oder die Legierungen mit der normalen Verteilung auf jene Temperatur erhitzt, dann abgeschreckt und schließlich untersucht. Da es sehr unwahrscheinlich ist, daß während der schneller verlaufenden Umwandlung die normale Verteilung sich aus der regellosen herstellt, wie die Verfasser annahmen, so wäre zu erwarten, daß nachdem die normale Verteilung sich hergestellt hat, sie oberhalb des Umwandlungsintervalls bestehen bleibt.

¹⁾ *Journ. Inst. Metals* 155 (1916), 305.

²⁾ *Ann. der Phys.* 78 (1926), 450.

Die Frage, ob die Umwandlung bei 390° bei einer bestimmten Temperatur oder innerhalb eines Intervalls sich vollzieht, wurde in folgender Weise beantwortet. Für 30 g einer Legierung mit 0,2500 Mol Au wurden nach 20stündigem Tempern bei 800°

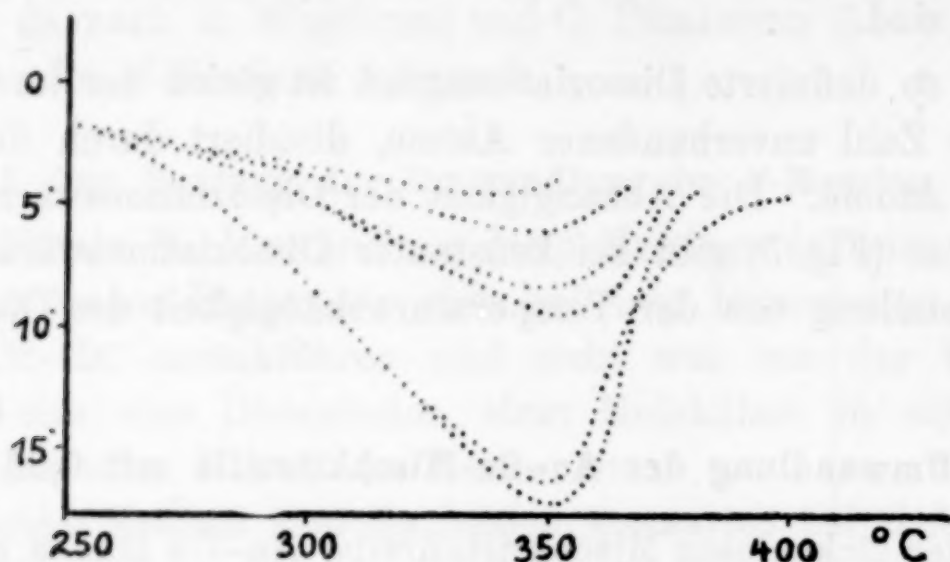


Fig. 6.

Differentialabkühlungskurven aufgenommen. Es zeigte sich, daß die Umwandlung in einem ziemlich engen Intervall verläuft. Die Größe dieses Intervalls und der in ihm bei verschiedenen Temperaturen gebundenen Dissoziationswärmen Q wurde wie beim β -Messing bestimmt (Fig. 6 und 7).

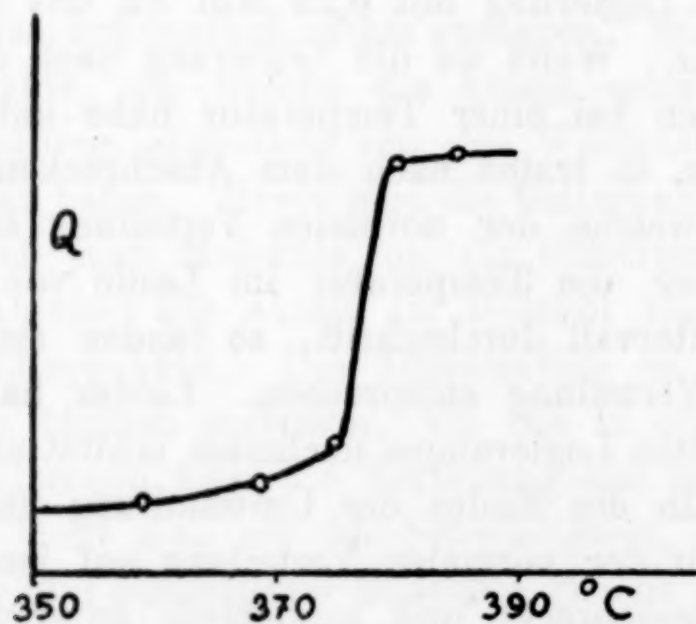


Fig. 7.

Die Dissoziation spielt sich in einem Intervall von 350 bis 385° ab, die Hauptumwandlung erfolgt aber in einem engen Intervall von 10° .

Ein Unterschied zwischen der β -Messingumwandlung und der Umwandlung der Legierung mit 0,25 Mol Au ist darin zu sehen, daß die Au-Cu-Umwandlung sich unterkühlen läßt. Schreckt man die Legierung mit 0,25 Mol Au von 700° in kaltem Wasser ab und

nimmt darauf eine Differentialerhitzungskurve auf, so sieht man beim Vergleich dieser Kurve *a* (Fig. 8) mit der Erhitzungskurve *b* der langsam gekühlten Probe einen starken Anlaßeffect, der bei 100° einsetzt und bei etwa 260° sein Ende erreicht, worauf bei 350° die Umwandlung in die ursprüngliche nach dem Abschrecken vorhandene Form einsetzt.

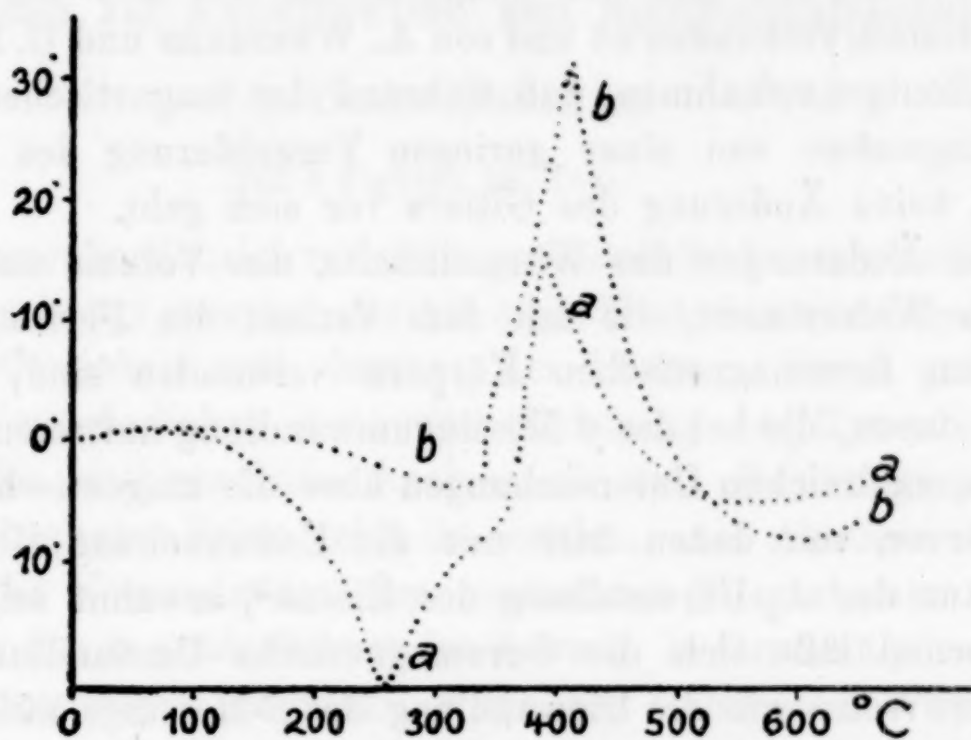


Fig. 8.

Auch KURNAKOW (l. c.) zeigte, daß die Au-Cu-Legierungen von 0,20 bis 0,35 Mol Au in zwei ganz verschiedenen Zuständen bei 20° sich realisieren lassen. Das Leitvermögen der langsam gekühlten Legierungen hat in Abhängigkeit vom Au-Gehalt ein spitzes Maximum bei 0,25 Mol Au, während das der abgeschreckten Legierungen in die für eine lückenlose Mischkristallreihe charakteristische Kettenlinie fällt.

Wie bei der Umwandlung des β -Messings konnte auch hier bei der Umwandlung der Legierung mit 0,25 Mol Au, deren Kristallite einen durchschnittlichen Durchmesser von 3 mm hatten, nach dem Erhitzen auf 350° und 450° derselben Probe keine Änderungen der Struktur an gleichen Stellen des Schliffes beobachtet werden. Beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhrchen treten die Kristallitengrenzen ohne Ätzung deutlich hervor.

Der Unterschied zwischen der β -Messingumwandlung und der der Legierung mit 0,25 Mol Au, bestehend in der Unterkühlungsfähigkeit der letzteren, könnte auf eine langsame Einstellung des Dissoziationsgleichgewichts in der Cu_3Au -Legierung zurückzuführen sein.

4. Der Verlust des Ferromagnetismus.

Die ferromagnetischen Umwandlungen verlaufen in ganz analoger Weise wie die β -Messingumwandlung. Auch hier ist bisher eine Umkristallisation, welche die Umwandlung begleitet, nicht nachgewiesen worden.

Speziell für das α -Eisen wurde von WEVER¹⁾ durch Heißätzungen nachgewiesen, daß mit der magnetischen Umwandlung keine Neukristallisation verbunden ist und von A. WESTGREN und G. PHRAGMEN²⁾ durch Röntgenaufnahmen, daß während der magnetischen Umwandlung, abgesehen von einer geringen Vergrößerung des Gitterparameters, keine Änderung des Gitters vor sich geht.

Die Änderungen des Wärmeinhalts, des Volums und des elektrischen Widerstands, die mit dem Verlust des Ferromagnetismus bei allen ferromagnetischen Körpern verbunden sind, sind ganz analog denen, die bei der β -Messingumwandlung auftreten. Das geht aus den zahlreichen Untersuchungen über die magnetische Umwandlung hervor, von denen hier nur die Untersuchung HONDA's über die Natur der A_2 -Umwandlung des Eisens³⁾ erwähnt sei,

Formal läßt sich die ferromagnetische Umwandlung in ganz analoger Weise wie die Umwandlung des β -Messings auffassen. Der Ferromagnetismus wird wahrscheinlich bedingt durch eine im magnetischen Felde richtbare Elektronenbahn. Die Zahl der Atome, die hierdurch ausgezeichnet ist, dividiert durch die Gesamtzahl aller Atome, entspricht dem Dissoziationsgrad. Die Zunahme des Wärmeinhalts beim Übergang der Atome mit drehbarer in solche mit nicht drehbarer Elektronenbahn entspricht der Dissoziationswärme. Dementsprechend würden auch diese Umwandlungen in einem Temperaturintervall verlaufen.

Die von P. WEISS und seinen Mitarbeitern⁴⁾ gefundene Abhängigkeit der „wahren“ spezifischen Wärmen beim Nickel stimmt mit der Differentialkurve der Figur 5 überein, die sich auf das β -Messing bezieht.

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **154** (1926), 294; *Z. angew. Chem.* **39** (1926), 1201.

²⁾ *Z. phys. Chem.* **102** (1922), 1.

³⁾ *The Sc. rep. of the Tohoku imp. Univ.* **4** (1915), 169.

⁴⁾ *Ann. de phys.* [10] **5** (1926), 194; *Arch. des Sc. phys. et nat.* **43** (1917), 117.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Oktober 1926.

Eine Methode zur Konstruktion von Neutralisationskurven.

Von BERTIL ENGLUND.

Mit 6 Figuren im Text.

Eine Neutralisationskurve ist die geometrische Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen der bei einer Neutralisation zugesetzten Menge Titerflüssigkeit und dem p_H der Lösung. Durch geeignete Wahl der Veränderlichen kann die Gleichung der Kurve in eine sowohl für die mathematische Analyse als auch für die graphische Darstellung bequeme Form gebracht werden. Als Abszisse X wird die analytische Konzentration der zugesetzten Tittersubstanz (Säure oder Base) in der zu neutralisierenden Lösung, in Grammäquivalenten pro Liter ausgedrückt, gewählt. Wenn das Volumen der titrierten Lösung während der Neutralisation konstant ist, ist X proportional dem zugesetzten Volumen Titerflüssigkeit. Experimentell läßt sich dies auf verschiedene Weise verwirklichen: entweder arbeitet man mit einem im Verhältnis zu dem Volumen der zugesetzten Titerflüssigkeit großen Volumen Lösung oder es wird jede Probe vor der p_H -Bestimmung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt.

Der mathematische Ausdruck der Kurve ergibt sich aus der Bedingung für Elektroneutralität. Für die gewöhnlichen Typen von Neutralisationen wird diese Bedingung folgendermaßen formuliert:

1. Säure H_nA + starke Base:

$$X = \sum_{i=0}^{i=n-1} (n-i) [H_i A^{(n-i)(\cdot)}] + [OH'] - [H']. \quad (1)$$

2. Salz BCl_n einer schwachen Base + starke Base:

$$X = [OH'] - [H'] - \sum_{i=0}^{i=n-1} (n-i) [B(OH)_i^{(n-i)(\cdot)}] + [Cl']. \quad (2)$$

3. Base $B(OH)_n$ + starke Säure:

$$X = \sum_{i=0}^{i=n-1} (n-i) [B(OH)_i^{(n-i)(\cdot)}] + [H'] - [OH']. \quad (3)$$

4. Salz Na_nA einer schwachen Säure + starke Säure:

$$X = [\text{H}'] - [\text{OH}'] - \sum_{i=0}^{n-1} (n-i) [\text{H}_i\text{A}^{(n-i)'}] + [\text{Na}']. \quad (4)$$

Starke Elektrolyte werden wie gewöhnlich als vollständig dissoziiert angenommen; die Konzentrationen der Ionen $\text{H}_i\text{A}^{(n-i)'}$ und $\text{B}(\text{OH})_i^{(n-i)'}$ können berechnet werden mit Hilfe der wie gewöhnlich definierten Affinitätskonstanten k_1, k_2 usw. und der totalen molaren Konzentration c des titrierten Elektrolyten. Sie werden dann als Funktionen von $[\text{H}']$, c , k_1, k_2 usw. erhalten. Wenn man als Ordinate p_{H} wählt, wird die Kurve durch folgendes System von Gleichungen repräsentiert:

$$\left. \begin{aligned} X &= F([\text{H}'], c, k_1, k_2 \dots) \\ p_{\text{H}} &= -\log [\text{H}'] \end{aligned} \right\}$$

Die Kurvengleichung in Parameterform lautet also, wenn man statt $[\text{H}']$ den Parameter h einführt:

$$\left. \begin{aligned} X &= F(h, c, k_1, k_2 \dots) \\ p_{\text{H}} &= -\log h \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Aus den Gleichungen (1), (2), (3), (4) erhellt, daß die Abszisse X additiv aus mehreren Gliedern zusammengesetzt ist, deren jedes eine Funktion von h ist und je einer Ionenart in der Lösung entspricht. Ob sie wirkliche Ionenkonzentrationen bedeuten, ist für die Entwicklung der folgenden mathematischen Deduktionen gleichgültig.

Für den einfachsten Fall, Neutralisation einer einbasischen Säure HA mit der Konstanten k und der molaren Konzentration c kann man also schreiben:

$$X = X_{\text{A}'} + X_{\text{OH}'} - X_{\text{H}'}, \quad (6)$$

wobei

$$X_{\text{A}'} = \frac{k c}{k + h};$$

$$X_{\text{OH}'} = \frac{K_{\omega}}{h};$$

$$X_{\text{H}'} = h;$$

wenn K_{ω} das Ionenprodukt des Wassers ist.

Die Kurven in Fig. 1 sind für verschiedene k und c gezeichnet und zeigen den Verlauf der einzelnen Glieder, die mit den Zeichen der betreffenden Ionen bezeichnet sind, und der durch graphische

Addition aus ihnen entstehenden Neutralisationskurve (die stark ausgezogene Linie). Die kleinen Ringe bezeichnen Äquivalenzpunkte. Die Glieder X_{H^+} und X_{OH^-} sind Exponentialkurven; ihre Lage in dem Diagramm hängt von der benutzten Konzentrationsskala ab. Das Glied X_A wird als der mit c multiplizierte Dissoziationsgrad nach MICHAELIS¹⁾ erkannt. Es hat eine horizontale Inflexion für $h = k$, $X = \frac{1}{2}c$ und nähert sich asymptotisch $X = c$, entsprechend vollständiger Neutralisation.

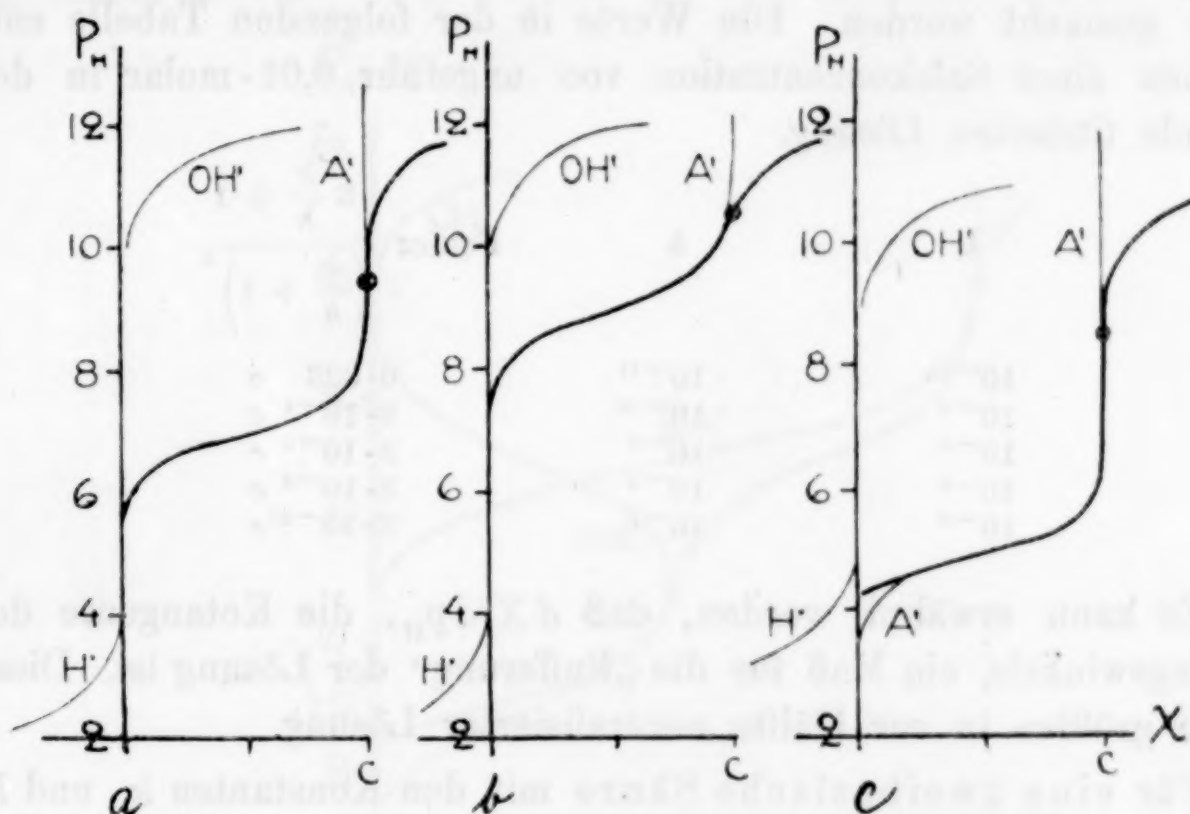


Fig. 1. Einbasische Säuren. Gl. (6).

- | | | |
|----|---------------|-----------------------|
| a) | $k = 10^{-7}$ | $c = 0,01 \text{ m.}$ |
| b) | $k = 10^{-9}$ | $c = 0,01 \text{ „}$ |
| c) | $k = 10^{-5}$ | $c = 0,001 \text{ „}$ |

Ein spezielles Interesse hat die Frage, wann bei vollständiger Neutralisation eine wohl ausgebildete vertikale Inflexion auftritt. In diesen Fällen kann man offenbar die Säure scharf titrieren mit einem Indicator, der bei dem betreffenden p_H „umschlägt“. Das Entstehen und die Lage der vertikalen Inflexion hängt, wie aus den Kurven hervorgeht, von den numerischen Werten von k und c ab. Die Kurve hat eine vertikale Inflexion, wenn

$$\frac{d^2 X}{d p_H^2} = 0.$$

¹⁾ L. MICHAELIS, Die Wasserstoffionenkonzentrationen I, 2. Aufl., S. 42.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 158.

Diese Bedingung ist erfüllt, wenn¹⁾

$$X = c \left[1 - \frac{3 \frac{k}{h} + 1}{\left(\frac{k}{h} + 1 \right)^3} \right]$$

Der Inflexionspunkt fällt also mit dem Äquivalenzpunkt $X = c$ nicht zusammen, sondern wird früher erreicht. Eine Berechnung des „Fehlers“ kann mit Kenntnis der Hydrolyse des gebildeten Salzes gemacht werden. Die Werte in der folgenden Tabelle entsprechen einer Salzkonzentration von ungefähr 0,01-molar in der zu Ende titrierten Lösung.

k	h	Fehler $\frac{3 \frac{k}{h} + 1}{\left(\frac{k}{h} + 1 \right)^3}$
10^{-10}	10^{-11}	$0.023 \quad c$
10^{-8}	10^{-10}	$3 \cdot 10^{-4} \quad c$
10^{-6}	10^{-9}	$3 \cdot 10^{-6} \quad c$
10^{-4}	10^{-8}	$3 \cdot 10^{-8} \quad c$
10^{-2}	10^{-7}	$3 \cdot 10^{-10} \quad c$

Es kann erwähnt werden, daß dX/dp_H , die Kotangente des Neigungswinkels, ein Maß für die „Pufferung“ der Lösung ist. Diese ist am größten in zur Hälfte neutralisierter Lösung.

Für eine zweibasische Säure mit den Konstanten k_1 und k_2 und der molaren Konzentration c ist nach Gleichung (1)

$$X = 2[A''] + [HA'] + [OH'] - [H'];$$

oder in Analogie mit Gleichung (6):

$$X = X_{2A''} + X_{HA'} + X_{OH'} - X_{H'}, \quad (7)$$

wobei

$$X_{2A''} = \frac{2k_1 k_2 c}{h^2 + k_1 h + k_1 k_2};$$

$$X_{HA'} = \frac{k_1 h c}{h^2 + k_1 h + k_1 k_2}.$$

X ist also aus vier Gliedern zusammengesetzt. Das Glied $X_{2A''}$ entspricht dem Glied $X_{A'}$ der einbasischen Säure, hat eine horizontale Inflexion bei $h = k_2$, $X = c$ (wenn k_2 klein gegen k_1 ist) und

¹⁾ Dieser Ausdruck wurde zuerst von Herrn A. TISELIUS, Uppsala, abgeleitet und mir privatim mitgeteilt.

nähert sich asymptotisch $X = 2c$. Das Glied $X_{HA'}$ hat ein Maximum in zur Hälfte neutralisierter Lösung:

$$\left\{ \begin{array}{l} h = \sqrt{k_1 k_2}; \\ X_{HA'}(\max) = \frac{c}{1 + 2 \sqrt{\frac{k_2}{k_1}}} \end{array} \right.$$

Wenn k_2 klein gegen k_1 ist, wird $X_{HA'}(\max) = c$, wenn dagegen k_2 seinen größten Wert $\frac{1}{4} k_1$ hat¹⁾, wird $X_{HA'}(\max) = \frac{1}{2} c$.

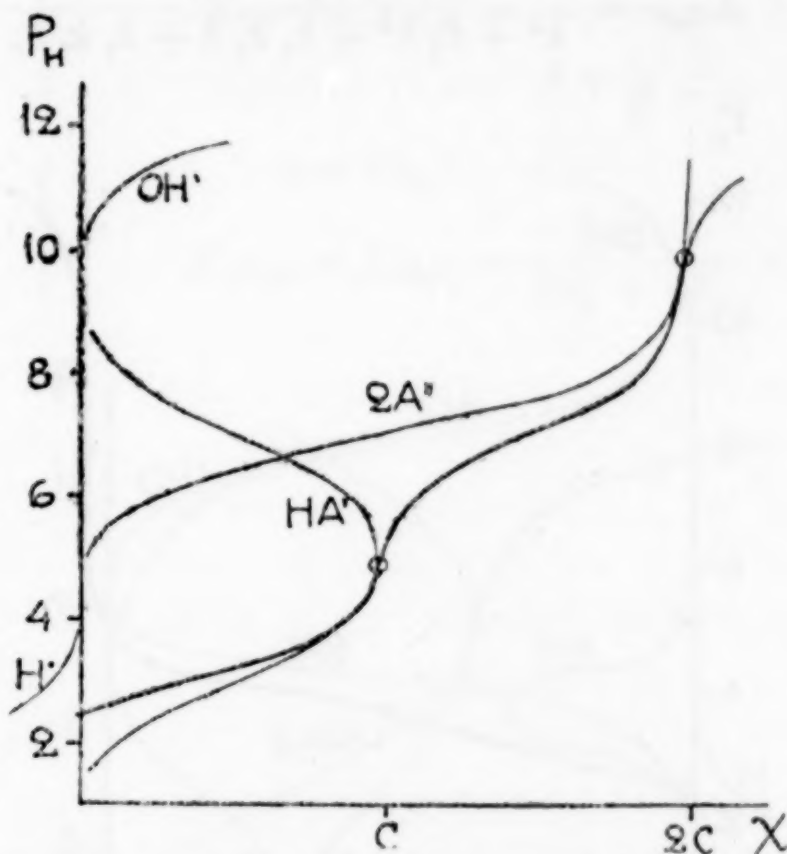


Fig. 2. Zweibasische Säure. Gl. (7).

$$k_1 = 10^{-3}; \quad k_2 = 10^{-7}; \quad c = 0,01 \text{ m.}$$

Für den Verlauf der Kurve ist weiter der Schnittpunkt der Glieder $X_{2A''}$ und $X_{HA'}$ charakteristisch:

$$\left\{ \begin{array}{l} h = 2k_2, \\ X_{2A''} = X_{HA'} = \frac{2k_1 c}{3k_1 + 4k_2} \end{array} \right.$$

Wenn k_2 klein ist, wird $X = \frac{2}{3} c$, wenn $k_2 = \frac{1}{4} k_1$, wird $X = \frac{1}{2} c$. Fig. 2 und 3 zeigen die Verhältnisse bei zweibasischen Säuren von verschiedenem Typus.

Ohne Rücksicht auf den Einfluß des Gliedes X_{H^+} ist die Bedingung dafür, daß die vertikale Inflexion bei halber Neutralisation (zu saurem Salz) nicht hervortritt, die, daß $X_{HA'}(\max)$ über $X_{2A''}$ liegt, d. h. daß k_2 sich dem Wert $\frac{1}{4} k_1$ nähert.

¹⁾ Aus statistischen Gründen. S. BJERRUM, Z. phys. Chem. 106 (1923), 219.

Eine dreibasische Säure kann man auf entsprechende Weise behandeln. Man setzt also:

$$X = X_{3A'''} + X_{2HA''} + X_{H_2A'} + X_{OH'} - X_{H'}, \quad (8)$$

wobei

$$X_{3A'''} = \frac{3k_1 k_2 k_3 c}{h^3 + k_1 h^2 + k_1 k_2 h + k_1 k_2 k_3};$$

$$X_{2HA''} = \frac{2k_1 k_2 h c}{h^3 + k_1 h^2 + k_1 k_2 h + k_1 k_2 k_3};$$

$$X_{H_2A'} = \frac{k_1 h^2 c}{h^3 + k_1 h^2 + k_1 k_2 h + k_1 k_2 k_3}.$$

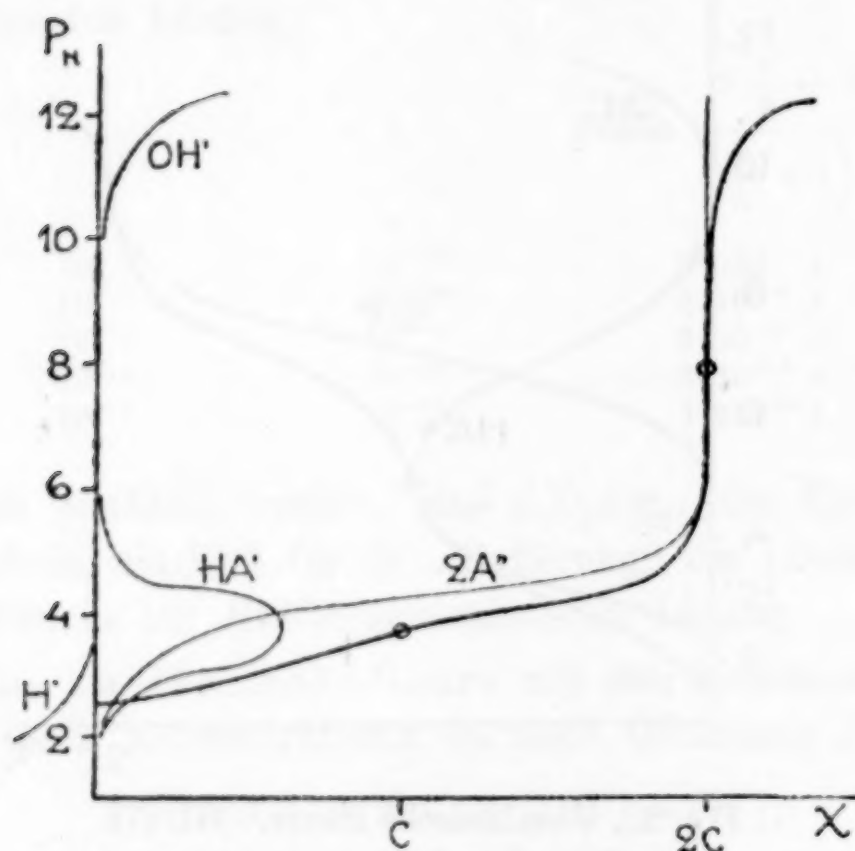


Fig. 3. Zweibasische Säure. Gl. (7).

$$k_1 = 10^{-3}; \quad k_2 = 10^{-4.2}; \quad c = 0,05 \text{ m.}$$

Wenn k_3 klein gegen k_2 und k_2 klein gegen k_1 ist, erhält man einfache Ausdrücke der charakteristischen Punkte. Diese sind:

Maxima:

$$\left\{ \begin{array}{l} h = \sqrt{k_1 k_2}; \\ X_{H_2A'}(\text{max}) = \frac{c}{1 + 2 \sqrt{\frac{k_2}{k_1}}} \simeq c; \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} h = \sqrt{k_2 k_3}; \\ X_{2HA''}(\text{max}) = \frac{2c}{1 + 2 \sqrt{\frac{k_3}{k_2}}} \simeq 2c; \end{array} \right.$$

Inflexion:

$$\begin{cases} h = k_3; \\ X_{3A'''} = \frac{3}{2} c; \end{cases}$$

Schnittpunkte:

$$\begin{cases} h = \frac{3}{2} k_3; \\ X_{3A'''} = X_{2HA''} = \frac{6}{5} c; \end{cases}$$

$$\begin{cases} h = \sqrt{3 k_2 k_3}; \\ X_{3A'''} = X_{H_2A'} = \frac{3 c}{4 + \sqrt{\frac{k_2}{3 k_3}}} \simeq 0; \end{cases}$$

$$\begin{cases} h = 2 k_2; \\ X_{2HA''} = X_{H_2A'} = \frac{2 k_1 c}{3 k_1 + 4 k_2} \simeq \frac{2}{3} c. \end{cases}$$

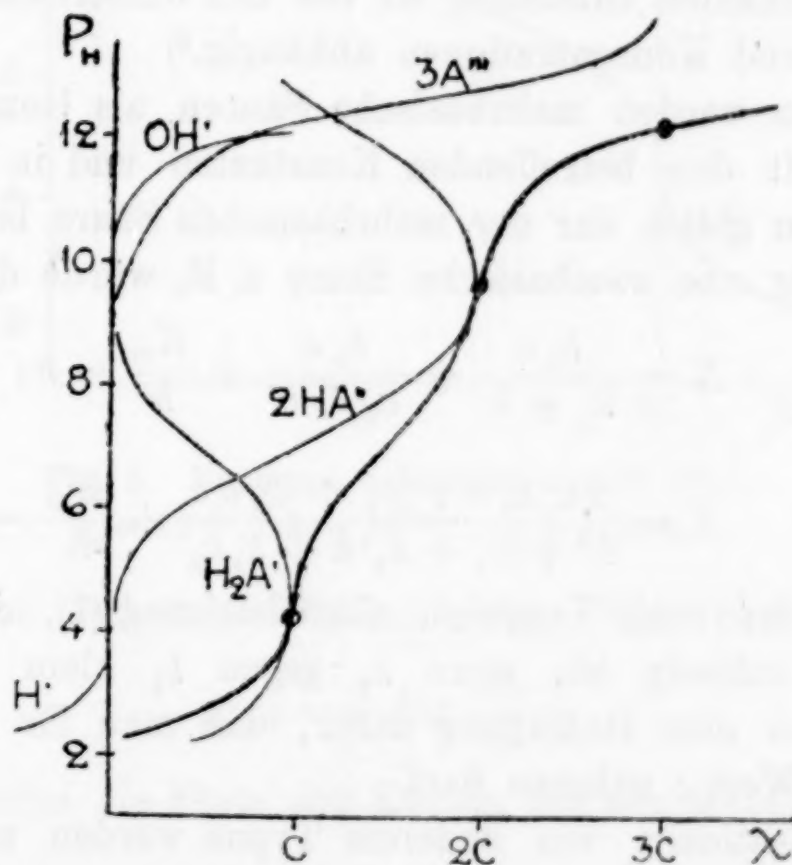


Fig. 4. Dreibasische Säure. Gl. (8).

$$k_1 = 10^{-2}; \quad k_2 = 10^{-6.7}; \quad k_3 = 10^{-12.5}; \quad c = 0.01 \text{ m.}$$

Fig. 4 zeigt eine mit diesen Punkten gezeichnete Kurve für Phosphorsäure.

Die vertikale Inflexion bei Neutralisation zu $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{2}{3}$ tritt nicht hervor, wenn $k_2 = \frac{1}{4} k_1$, bzw. $k_3 = \frac{4}{9} k_2$, was aus einer ähnlichen Überlegung wie bei der zweibasischen Säure hervorgeht. Diese Ergebnisse stimmen nicht in allen Teilen mit den auf anderem, und

zwar weniger übersichtlichem Wege von AUERBACH und SMOLCZYK¹⁾ erhaltenen überein.

Für ein Gemisch von zwei einbasischen Säuren mit den Konstanten k' und k'' in den Konzentrationen c' und c'' hat man nach Gleichung (1) in Analogie mit Gleichung (6)

$$X = X_I + X_{II} + X_{OH'} - X_{H'},$$

wenn für die betreffenden Anionen wie gewöhnlich gilt:

$$X_I = \frac{k' c'}{k' + h};$$

$$X_{II} = \frac{k'' c''}{k'' + h}.$$

Für andere Gemische gelten analoge Formeln. Die graphische Darstellung geschieht wie oben: man zeichnet die einzelnen Glieder und erhält die resultierende Kurve durch graphische Addition. Ob vertikale Inflexionen entstehen, ist von den numerischen Werten der Konstanten und Konzentrationen abhängig.²⁾

Bisweilen werden mehrbasische Säuren als Gemische von einbasischen mit den betreffenden Konstanten und in einer molaren Konzentration gleich der der mehrbasischen Säure behandelt.³⁾ Die Gleichung für eine zweibasische Säure z. B. würde dann sein:

$$X = \frac{k_1 c}{k_1 + h} + \frac{k_2 c}{k_2 + h} + \frac{K_\omega}{h} - h;$$

oder

$$X = \frac{2k_1 k_2 c + (k_1 + k_2) h c}{h^2 + (k_1 + k_2) h + k_1 k_2} + \frac{K_\omega}{h} - h.$$

Man sieht beim Vergleich mit Gleichung (7), daß dieses Verfahren nur zulässig ist, wenn k_2 gegen k_1 klein ist. Dieses ist übrigens auch eine Bedingung dafür, daß man für die Konzentrationen den Wert c nehmen darf.

Neutralisationen von anderem Typus werden nach demselben Prinzip behandelt mit Anwendung der Gleichungen (2), (3), (4). Für die Titration von Carbonat mit HCl⁴⁾ hat man z. B. nach Gleichung (4):

$$X = [H'] - [OH'] - [HCO_3'] - 2[CO_3''] + [Na'];$$

oder

$$X = X_{H'} - X_{OH'} - X_{HCO_3'} - X_{2CO_3''} + X_{Na'}. \quad (9)$$

¹⁾ Z. phys. Chem. 110 (1924), 65.

²⁾ S. MICHAELIS, l. c. S. 85—86.

³⁾ THIEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 135 (1924), 1.

⁴⁾ HILDEBRAND, Journ. Am. Chem. Soc. 35 (1913), 858.

Bei der Berechnung von $X_{\text{HCO}_3'}$ und $X_{\text{H}_2\text{CO}_3''}$ werden natürlich die „apparenten“ Konstanten der Kohlensäure benutzt. Fig. 5 zeigt, wie die einzelnen Glieder in diesem Falle gezeichnet werden. Das Glied X_{Na} ist, da die Salze als vollständig dissoziiert angenommen werden, konstant $= 2c$. Die Kurve ist ein Spiegelbild (in der Linie $X = 2c$) der Kurve für $\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaOH}$.

Die Ausdrücke der positiven Basenionen bei Neutralisationen gemäß Gleichung (2) und (3) sind formal analog denen der negativen

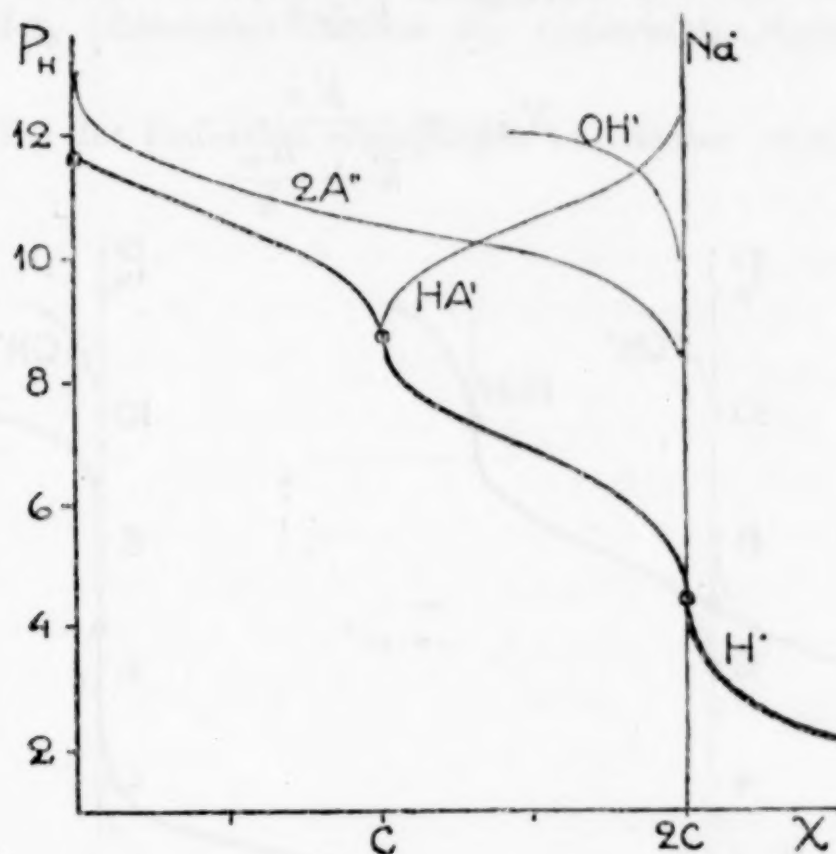


Fig. 5. Karbonat + Salzsäure. Gl. (9).

$$k_1 = 10^{-6.5}; \quad k_2 = 10^{-10.5}; \quad c = 0,01 \text{ m.}$$

Säureionen, nur daß K_w/h statt h steht. Hier dürfte es zweckmäßig sein,

$$\text{pOH} = -\log \frac{K_w}{h}$$

einzuführen, wobei die Form der Kurven mit den früher behandelten übereinstimmt.

Die Neutralisationsgleichung der Ampholyte kann betrachtet werden als zusammengesetzt aus der einer schwachen Säure und der einer schwachen Base, ihr Ausdruck entsteht also durch Kombination von Gleichung (1) mit Gleichung (3), und man erhält für einen Ampholyten HROH mit der sauren Konstante k und der basischen Konstante k' :

$$\begin{aligned} X &= [\text{ROH}'] + [\text{OH}'] - [\text{HR}'] - [\text{H}'] \\ \text{oder} \quad X &= X_{\text{ROH}'} + X_{\text{OH}'} - X_{\text{HR}'} - X_{\text{H}'} \end{aligned} \quad (10)$$

Die Berechnung gibt:

$$X_{\text{ROH}'} = \frac{K_{\omega} k c}{K_{\omega} k + K_{\omega} h + k' h^2};$$

$$X_{\text{HR}'} = \frac{k' h^2 c}{K_{\omega} k + K_{\omega} h + k' h^2};$$

oder, wenn $k k'$ klein gegen K_{ω} ist:

$$X_{\text{ROH}'} = \frac{k c}{k + h};$$

$$X_{\text{HR}'} = \frac{k' c}{k' + \frac{K_{\omega}}{h}}.$$

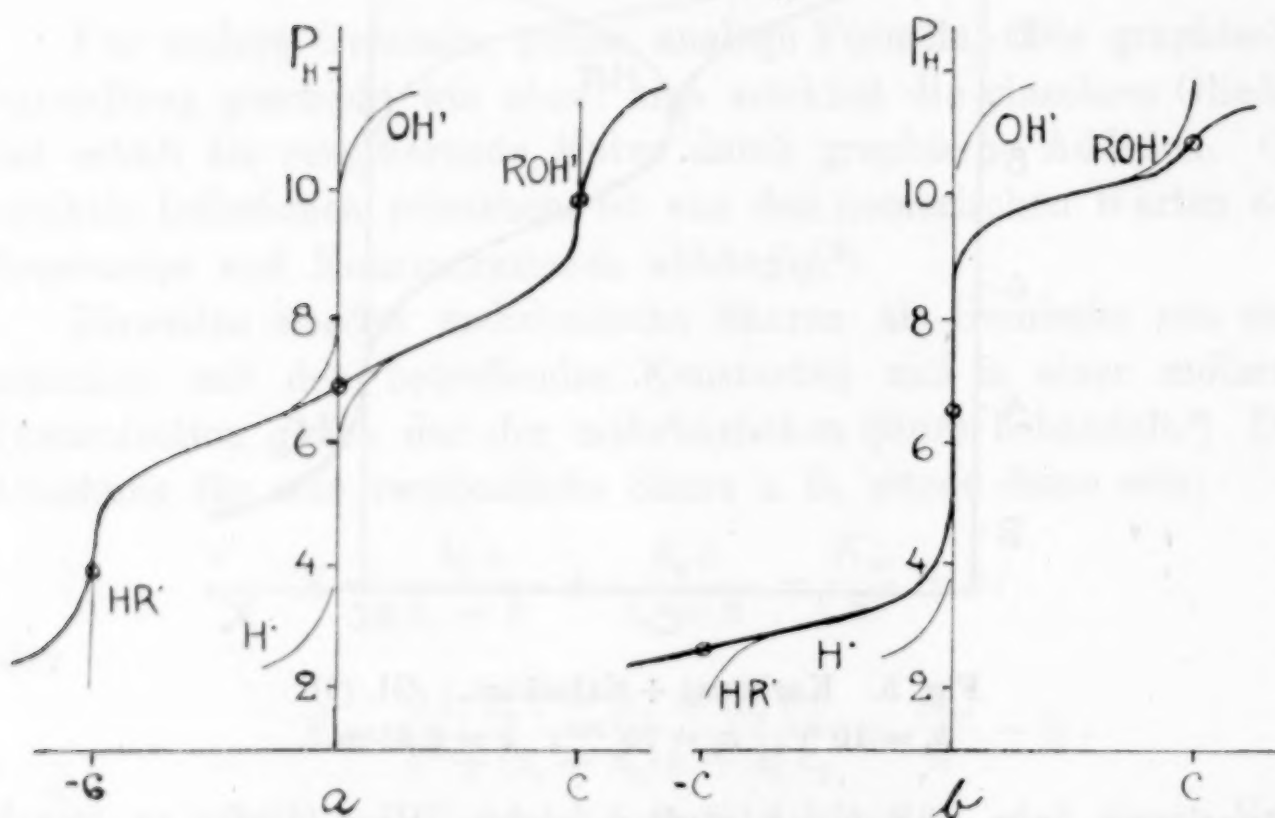


Fig. 6. Ampholyte. Gl. (10).

a) $k = 10^{-8}$; $k' = 10^{-8}$; $c = 0,01$ m.

b) $k = 10^{-10}$; $k' = 10^{-11}$; $c = 0,01$ „

Wenn man in einer graphischen Darstellung die Neutralisation eines Ampholyten mit einer Säure und die mit einer Base in entgegengesetzter Richtung veranschaulicht, erhält man Kurven wie in Fig. 6. X kann auch negative Werte annehmen. Wenn $k = k'$ ist, so ist die Kurve symmetrisch. Der Schnittpunkt der Kurve mit der p_H -Achse ist der isoelektrische Punkt, wo für $X = 0$, $h = \sqrt{\frac{k K_{\omega}}{k'}}$. Wie die Lage und das Aussehen der Inflexionen mit k und k' variiert, ist aus den Figuren ersichtlich.

Die praktische Bedeutung der Neutralisationskurven liegt, wie schon angedeutet, in der Möglichkeit, durch sie die Verhältnisse beim Titrieren leicht zu überblicken. Aus der Form einer Kurve die Konstanten zu bestimmen, dürfte wohl unmöglich sein. Die Kurvenform ist ja bedingt durch so viele Einflüsse verschiedener Art, daß durch Ausprobieren eingepaßte Konstanten in noch höherem Grade als sonst „apparent“ genannt werden müssen.

Uppsala, Chemisches Institut der Universität, September 1926.

Bei der Redaktion eingegangen 14. Oktober 1926.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Mangan als Permanganat.

VON RUDOLF LANG.

Grundlagen.

Die Bestimmung von Mangan als Permanganat nach bekannten Methoden begegnet insofern gewissen Schwierigkeiten, als es nicht leicht gelingt, größere Mengen von Manganosalz quantitativ zu Permanganat zu oxydieren. Das hier zu beschreibende Verfahren beseitigt diese Schwierigkeit. Als Oxydationsmittel werden die durch Lauge und Kaliumpersulfat aus Nickelsalzlösung frisch gefällten höheren Nickeloxyde, die ich im weiteren nach der höchsten Oxydationsstufe kurz als Nickeldioxyd bezeichne, angewendet.

Im Schrifttum finden sich keinerlei Angaben über die Oxydationswirkung von Nickeldioxyd auf Manganverbindungen. Eine kräftige Oxydationswirkung wurde jedoch vermutet; denn frisch gefällt und mit Sauerstoffsäuren zusammengebracht, zerfällt Nickeldioxyd rasch in Nickelosalz, Sauerstoff und Ozon und besitzt daher in Säure ein hohes positives Potential, das es zu weitgehenden Oxydationswirkungen befähigt. Versuche zeigten aber, daß eine quantitative Oxydation zu Permanganat keineswegs gelingt, wenn man zu einer sauren Mn^{II} -Salzlösung Nickeldioxyd in noch so großem Überschuß zufügt. Es entsteht so hauptsächlich Mangandioxydhydrat. Dagegen wird quantitativ Permanganat gebildet, wenn man die Oxydation in zwei getrennten Stufen vornimmt.

Zu diesem Zwecke werden zuerst im ätzalkalischen Medium Mangano- und zugesetztes Nickelsalz durch Kaliumpersulfat gleichzeitig zu Dioxyden oxydiert, wobei sich nur Spuren von Permanganat bilden. Hierauf wird mit Schwefel- oder Salpetersäure angesäuert, was die quantitative Weiteroxydation des Mangandioxydhydrates zu Permanganat zur Folge hat, während das überschüssige Nickeldioxyd zerfällt. Bei der Oxydation sind nebst Mengenverhältnissen noch gewisse Einzelheiten zu beobachten, die aus der unten gegebenen Arbeitsvorschrift zu entnehmen sind.

Das gebildete Permanganat wird dann durch Titration mit arseniger Säure nach der schon früher beschriebenen exakten, jodkatalytischen Methode bestimmt.¹⁾

Arbeitsvorschrift.

Die chloridfreie Mangansalzlösung wird mit einer Lösung von so viel Nickelsulfat oder -nitrat versetzt, daß auf 1 Teil Mangan etwa die 15fache Menge Nickel entfällt. (Bis 0,015 g Mn 0,25 g Ni, 0,015–0,03 g Mn 0,5 g Ni, 0,03–0,05 g Mn 0,75 g Ni.) Nun fügt man Natriumcarbonat bis zur bleibenden Trübung, sodann für je 0,25 g Ni 10 cm³ 2,5 n-Natronlauge zu (und zwar die gesamte Laugenmenge auf einmal, nicht absatzweise), schwenkt um und versetzt noch für je 0,25 g Ni mit 1 g Kaliumpersulfat, das in wenig Wasser gelöst ist. Nach 3- bis 5 minutenlangem Umschütteln tropft man aus einer Bürette unter fortwährendem Umschwenken des Titrierkolbens 30–50 cm³ 5 n-Schwefel- oder Salpetersäure zu, so daß per Sekunde höchstens 2 Tropfen Säure einfallen. Ist die Lösung völlig klar geworden, so kann man den Rest der Säure auf einmal einfließen lassen. Das Umschwenken vor und während des Säurezusatzes ersetzt man zweckmäßig durch mechanisches Rühren.

Nach beendetem Säurezusatz ist die Lösung titrierfertig. Man läßt $\frac{1}{10}$ n-arsenige Säure einfließen, bis die Farbe der Flüssigkeit in saftgrün übergeht. Dann fügt man 1 Tropfen einer $\frac{1}{400}$ mol-KJ- oder KJO₃-Lösung und 20 cm³ Salzsäure (1:1) hinzu, läßt arsenige Säure weiter einfließen, bis die Lösung hellgrün wird, und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Permanganat zurück. Der Endpunkt der Titration ist bei einem Reaktionsvolumen von über 300 cm³ scharf zu erkennen.

Zweckmäßig bereitet man zur Ausführung der Bestimmung folgende Lösungen:

1. Nickelsulfatlösung, 120 g NiSO₄ · 7H₂O im Liter enthaltend. 10 cm³ dieser Lösung enthalten rund 0,25 g Ni.
2. Kaliumpersulfatlösung, 1 g K₂S₂O₈ in 25 cm³ enthaltend.

Erläuternde Bemerkungen.

Was den Mechanismus der Permanganatbildung anbelangt, ist wohl nicht anzunehmen, daß durch Einwirkung der zwei festen Phasen Ni₂O₃ · xH₂O und MnO₂ · xH₂O aufeinander Permanganat gebildet werden kann. Man wird sich vorstellen müssen, daß beim

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 152 (1926), 197.

Ansäuern intermediär Nickelisalz in Lösung entsteht, das die Oxydation des Mangandioxydhydrates zu Permanganat bewirkt, während nebenher der Zerfall in Nickelosalz und Sauerstoff vor sich geht.

Es wird jedoch nur dann Mangandioxydhydrat quantitativ zu Permanganat oxydiert, wenn es gleichzeitig mit dem Nickelhydroxyd bzw. Nickeldioxyd gefällt wird, so daß es in letzterem nach Art einer festen Lösung gleichmäßig verteilt ist. Darum darf die Neutralisation saurer Mangansalzlösungen nicht mit Lauge vorgenommen werden, sondern muß in der Kälte mit Carbonat erfolgen. Denn lokale Laugenüberschüsse bewirken unter der Mitwirkung von Luftsauerstoff die Fällung von Mangandioxydhydrat, ehe die Lösung alkalisch geworden ist und Nickel dauernd mitgefällt wird. So gebildetes Mangandioxydhydrat wird aber, wie Versuche zeigten, von Nickeldioxyd kaum mehr zu Permanganat oxydiert. Aus dem gleichen Grunde muß die ganze erforderliche Menge Ätzalkali auf einmal zugefügt werden und der Zusatz von Persulfat stets nach dem der Lauge erfolgen.

Das Ansäuern mit Schwefel- oder Salpetersäure muß deswegen tropfenweise geschehen, um den Sauerstoff des Nickeldioxyds am besten auszunützen. Rasches Ansäuern führt bei Anwendung der oben angegebenen Nickelsalzmenge nicht quantitativ zu Permanganat.

Der gesamte Oxydationsprozeß wird bei Zimmertemperatur vorgenommen, doch kann man bis zu Temperaturen von etwa 40° gehen. Versuche zeigten, daß das bei 60° gefällte Nickeldioxyd sich in Säure weniger rasch löst, weshalb Reste desselben bei einer nachfolgenden Permanganattitration leicht übersehen und zu hohe Werte erhalten werden. Vollends wird das bei Siedehitze gefällte Nickeldioxyd nur beim andauernden Kochen von Schwefelsäure wieder vollständig gelöst, bei welcher Temperatur jedoch auch Permanganat Sauerstoff abgibt.

Ammoniumsalze stören, da sie der zunächst notwendigen starken Alkalität entgegen wirken und auch Nickeldioxyd reduzieren. Geringe Mengen von Chlorid beeinträchtigen die Permanganatbildung nicht, doch müßte das in Freiheit gesetzte Chlor durch einen Gasstrom vertrieben oder abgesaugt werden, um das Permanganat titrieren zu können. Man verwendet deswegen am besten völlig chloridfreie Reagenzien.

Hervorzuheben ist noch, daß in der erhaltenen Permanganatlösung ein erheblicher Überschuß von Persulfat vorhanden ist. Dieser ist jedoch ganz belanglos. Auf Permanganat selbst wirkt Persulfat

nur bei Siedehitze rasch reduzierend. Andererseits wirkt Persulfat nach kürzerer Zeit nicht oxydierend auf arsenige Säure selbst bei hoher Konzentration beider Stoffe wie im unten beschriebenen Versuch 1, der auch dartut, daß Jodspuren kein Katalysator der Reaktion zwischen Arsenit und Persulfat sind. Auch die direkte, potentiometrische Titration des Permanganats mit Arsenit, wie sie schon früher beschrieben wurde¹⁾, ist in Gegenwart von Persulfat möglich, doch wird das Verfahren für das Hinzukommen dieser Bedingung noch zu präzisieren sein. Schließlich ist auch die direkte rein chemische Titration mit arseniger Säure unter Weglassung aller Katalysatoren möglich, indem man einfach bis zum Farbumschlag von rot nach grün titriert, so wie es bislang allgemein üblich war; auf die Erlangung genauer Resultate muß man hierbei aber verzichten.

Versuche und Beleganalysen.

a) Versuche mit reinen Mangansalzlösungen.

Versuch 1. 30,10 cm³ n/10-As₂O₃ verbrauchten bei einem Reaktionsvolumen von 100 cm³, n-HCl-Konz. und Anwesenheit von 2 g Kaliumpersulfat 30,12 cm³ n/10-KMnO₄, wenn in Gegenwart von 1 Tropfen ¹/₄₀₀ mol-KJO₃ auf rosa titriert wurde, also ebensoviel wie bei Abwesenheit von Persulfat. Auch wenn außerdem noch Nickelsalz zugegen war, war das Versuchsergebnis ein gleiches.

Versuch 2—8. Eine schwefelsaure Natriumoxalatlösung wurde mit einer zuvor gekochten und durch geglühten Asbest filtrierten n/10-KMnO₄-Lösung auf rosa titriert, sodann die Rotfärbung durch eine Spur Oxalat wieder fortgebracht. Nun wurde mit Nickelsulfat versetzt und weiter nach der gegebenen Arbeitsvorschrift verfahren. Zum Ansäuern wurde Schwefelsäure verwendet. Es ergab sich:

Versuch Nummer	2	3	4	5	6	7	8
Angewendet:							
cm ³ n/10-KMnO ₄	10,05	15,24	20,50	25,02	30,10	35,12	45,58
cm ³ NiSO ₄	10	10	20	10	20	30	30
Verbraucht:							
cm ³ n/10-As ₂ O ₃	12,32	19,47	23,15	29,08	35,14	38,20	49,12
cm ³ n/10-KMnO ₄	2,22	4,22	2,65	4,16	5,02	3,10	3,57
Gefunden:							
cm ³ n/10-KMnO ₄	10,10	15,25	20,50	24,92	30,12	35,10	45,55

Die Bestimmungen sind daher innerhalb der normalen Versuchsfehler genau. Versuch 5 zeigt einen Unterwert wegen der zu ge-

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 152 (1926), 197.

ringen Nickelmenge. Ebenso genaue Ergebnisse wurden erzielt, wenn mit Salpetersäure angesäuert wurde. Oxydierte man bei 60°, so wurden keine klaren Lösungen und meist Überwerte erhalten.

b) Versuche zur Feststellung des Einflusses fremder Metallsalze.

Es wurde eine etwa $\frac{1}{60}$ mol-MnSO₄-Lösung bereitet und deren Mangangehalt wie oben angegeben bestimmt. 40 cm³ der MnSO₄-Lösung entsprachen im Mittel aus drei gut übereinstimmenden Titrationen 40,72 cm³ n/10-As₂O₃. Die Bestimmungen wurden sodann in Gegenwart verschiedener Metallsalze ausgeführt. Z. B.:

Versuch Nummer	9	10	11	12	13	14
Angewendet:						
cm ³ MnSO ₄	25	25	25	25	25	25
cm ³ NiSO ₄	20	20	20	20	20	20
g Cu als Nitrat . . .	0,25	0,25	—	—	—	—
g Zn als Sulfat . . .	—	—	0,25	0,25	—	—
g Ca als Nitrat . . .	—	—	—	—	0,25	0,50
cm ³ 2,5 n-NaOH . .	30	30	30	30	30	30
Verbraucht:						
cm ³ n/10-As ₂ O ₃ . .	29,10	30,05	29,56	29,20	28,95	29,05
cm ³ n/10-KMnO ₄ . .	3,70	4,59	4,09	3,75	3,54	3,61
Verbleiben:						
cm ³ n/10-As ₂ O ₃ . .	25,40	25,46	25,47	25,45	25,41	25,44
Berechnet:						
cm ³ n/10-As ₂ O ₃ . .	25,45	25,45	25,45	25,45	25,45	25,45

Das Verfahren wird sonach durch die Anwesenheit 2 wertiger nicht oxydierbarer Metallionen nicht beeinträchtigt. Nur muß wenigstens so viel Lauge angewendet werden, daß auch die Fremdmetalle vollständig gefällt werden. Zur Fällung von 0,25 g Fremdmetall ist ein Plus von 10 cm³ 2,5 n-Lauge stets hinreichend.

Die Gegenwart von Fe-Salz (vgl. die unten folgenden Versuche) erfordert nebst vollständiger Hydroxydfällung die Verwendung von verhältnismäßig mehr Nickelsalz. Dies leuchtet ein, wenn man bedenkt, daß Ferrihydroxyd sich erst bei Erreichung einer erheblicheren Acidität löst, während die Hydroxyde 2 wertiger Metalle schon knapp nach dem Durchschreiten der Neutralität in Lösung gehen und nicht mehr als feste Phasen die jetzt einsetzende Oxydation des Mangandioxydhydrates behindern.

In den Versuchen mit Fe-Salz war der Mangangehalt des verwendeten Präparates zu berücksichtigen. Angewendet wurde eine

Ferrisulfatlösung mit einem Gehalt von 1 g Fe in 50 cm³. Der Mangangehalt dieser Lösung wurde ermittelt, indem man in bekannter Weise mittels Silberpersulfats zu Permanganat oxydierte und dann mit arseniger Säure und Permanganat nach dem jodkatalytischen Verfahren unter schließlichem Zusatz von Phosphorsäure titrierte. Für 50 cm³ Fe₂(SO₄)₃ ergab sich ein Verbrauch von 0,95 cm³ n/10-As₂O₃. Eine entsprechende Menge As₂O₃ erscheint daher in den Versuchen in Abzug gebracht.

Versuch Nummer	15	16	17	18	19	20	21	22
Angewendet:								
cm ³ MnSO ₄	25	10	15	25	20	20	30	40
cm ³ Fe ₂ (SO ₄) ₃ . . .	10	10	10	5	5	5	1	0,5
cm ³ NiSO ₄	20	20	30	30	30	30	30	30
cm ³ 2,5 n-NaOH . .	35	35	35	35	35	35	35	35
Verbraucht:								
cm ³ n/10-As ₂ O ₃ . .	28,35	13,10	19,25	30,25	24,60	25,03	36,14	45,07
cm ³ n/10-KMnO ₄ . .	3,73	2,76	3,77	4,84	4,12	4,58	5,62	4,39
Verbleiben:								
cm ³ n/10-As ₂ O ₃ . .	24,62	10,34	15,48	25,41	20,48	20,45	30,52	40,68
Abzug:								
cm ³ n/10-As ₂ O ₃ . .	0,19	0,19	0,19	0,10	0,10	0,10	0,02	0,01
Gefunden:								
cm ³ n/10-As ₂ O ₃ . .	24,43	10,15	15,29	25,31	20,38	20,35	30,50	40,67
Berechnet:								
cm ³ n/10-As ₂ O ₃ . .	25,45	10,18	15,27	25,45	20,36	20,36	30,54	40,72

Die Versuche 15 und 18 zeigen Unterwerte wegen nicht genügender Nickelmengen. Die Ausgangslösung in Versuch 17 entspricht in ihrem Mangangehalte dem eines Roheisens mit etwa 7% Mn, in Versuch 19 und 20 dem eines Spiegeleisens mit etwa 20% Mn, in Versuch 21 dem eines Ferromangans mit 60% Mn und in Versuch 22 dem eines Ferromangans mit 80% Mn. Da in diesen Versuchen der Theorie entsprechende Manganwerte erhalten wurden, läßt sich für die praktische Anwendung der Methode auf Eisensorten ableiten, daß die zur Analyse gelangende Substanzmenge bei Mangangehalten bis zu 7% Mn 0,2 g, von 8—20% Mn 0,1 g und von 21—80% Mn 0,05 g nicht wesentlich übersteigen soll.¹⁾ Die Menge der Hilfssubstanzen sind stets 30 cm³ Nickelsulfatlösung mit 0,75 g Ni, 35 cm³ 2,5 n-Lauge und 3 g K₂S₂O₈.

¹⁾ So geringe Substanzmengen wird man natürlich nicht direkt abwägen, sondern eine größere Materialmenge auflösen und aliquote Teile der Lösung zur Analyse bringen.

Wollte man eine größere Menge Eisen analysieren, dann müßte das Eisen vom Mangan mittels Zinkoxyds in bekannter Weise getrennt werden, wobei man jedoch, um möglichst wenig Fremdmetall in Lösung zu bringen, zunächst mit Natriumcarbonat weitgehend neutralisieren wird. Es ergab sich so z. B. bei Anwendung von $40 \text{ cm}^3 \text{ MnSO}_4$ - und $50 \text{ cm}^3 \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung nach Ausfällung des Eisens mittels Zinkoxyds, Auffüllen auf 200 cm^3 und Filtrieren für 100 cm^3 des Filtrats ein Verbrauch von $20,90 \text{ cm}^3 \text{ n/10-As}_2\text{O}_3$; dies entspricht nach Abzug von $0,47 \text{ cm}^3$ für den Mangangehalt des Ferrisalzes gut der tatsächlichen Manganmenge, welche $20,36 \text{ cm}^3 \text{ n/10-As}_2\text{O}_3$ erfordern würde. Naheliegend wäre es, um kein reaktionsfremdes Metall einzuführen, die Trennung von Mangan- und Eisensalz statt mit Zinkoxyd mit Nickeloxyd zu versuchen; ein entsprechend reines Nickeloxyd müßte jedoch, da es im Handel nicht erhältlich ist, erst eigens dargestellt werden.

Zu erwähnen bleiben noch Versuche mit einigen oxydierbaren Metallionen. Kobalt bis zu $0,005 \text{ g}$ störte das Verfahren nicht; bei Zusatz größerer Kobaltmengen blieben nach dem Ansäuern sowohl in der Kälte als auch nach lange fortgesetztem Erwärmen höhere Kobaltoxyde ungelöst, eine Filtration war daher hier vor dem Titrieren nicht zu umgehen. War Chromisalz zugegen, dann ergab die Titration quantitativ die Summe von Chromat und Permanganat; zur Ermittlung der Manganmenge allein führte hier eine Bestimmung nach Trennung mittels Zinkoxyds. Die Anwesenheit von Bleisalz machte eine Filtration nach beendeter Oxydation notwendig, da sich Bleidioxyd abgeschieden hatte. Die Wertbestimmung des so gebildeten Bleidioxyds wird sich vielleicht zu einer Schnellmethode der Bleibestimmung entwickeln lassen. Hierüber sind Versuche im Gange.

Brünn, Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Oktober 1926.



Fig. 4.

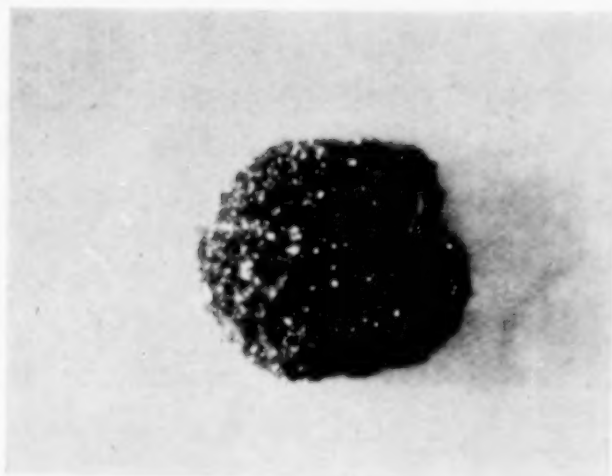


Fig. 5.



Fig. 7.

A. MIETHE und H. STAMMREICH

Verlag von Leopold Voss in Leipzig